

532428

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO

25 APR 2005

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/037508 A1(51)国際特許分類<sup>7</sup>: B29C 41/24, C08J 5/18, 9/26,  
B29C 39/18, H01B 1/06, H01M 8/02 [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市北区 堂島浜二丁目  
2番 8号 Osaka (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/013577

(22)国際出願日: 2003年10月23日 (23.10.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願 2002-309970  
2002年10月24日 (24.10.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)

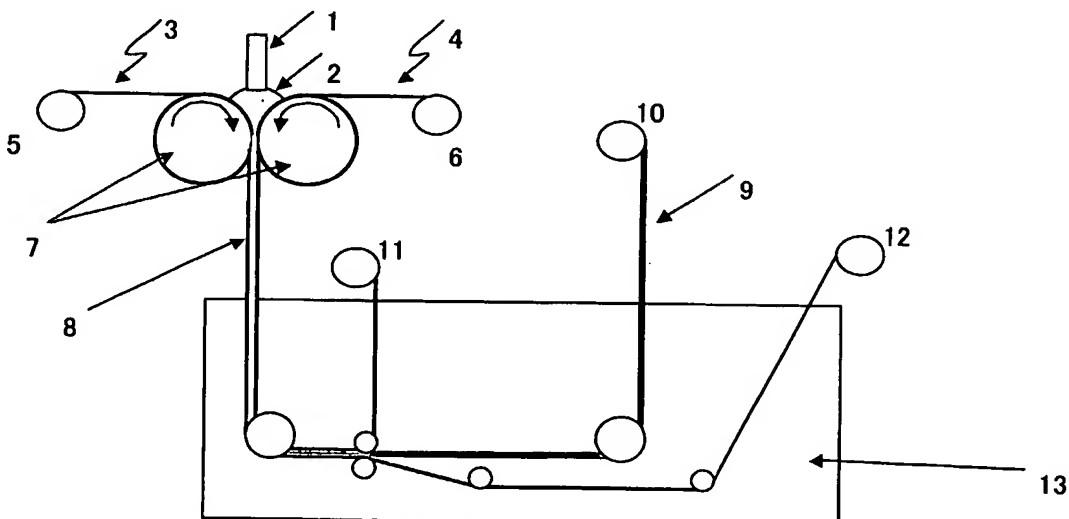
(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 岡本 和丈  
(OKAMOTO,Kazutake) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 小林 久人 (KOBAYASHI,Hisato) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 河原 恵造 (KAWAHARA,Keizou) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 濱本 史朗 (HAMAMOTO,Shiro) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 高瀬 敏 (TAKASE,Satoshi) [JP/JP];

(統葉有)

(54) Title: HEAT-RESISTANT FILM AND COMPOSITE ION-EXCHANGE MEMBRANE

(54)発明の名称: 耐熱性フィルムおよび複合イオン交換膜



(57) Abstract: A heat-resistant film comprising at least any one of a polybenzazole, aramid, and polyamide-imide, which is produced by sandwiching a polymer solution between at least two supports, forming the solution into a thin film by means of rolls, a slit, or a press, introducing the film to a coagulating bath, and removing the supports in the coagulating bath to coagulate the film; and a composite ion-exchange membrane comprising a composite layer comprising the film impregnated with an ion-exchange resin and, formed on each side of the composite layer, a surface layer which comprises an ion-exchange resin and includes no porous film. The heat-resistant film is excellent in all of heat resistance, mechanical strength, surface smoothness, and interlaminar peeling resistance and, in particular, has micropores. The composite ion-exchange membrane, which employs this heat-resistant film, has excellent ion conductivity.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも二枚の支持体の間に挟んだポリマー溶液をロールやスリットまたはプレスを介して薄膜化したものを凝固浴に導き、凝固浴中で支持体を剥離し凝固することで製造され

(統葉有)

WO 2004/037508 A1



〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 坂口 佳充 (SAKAGUCHI,Yoshimitsu) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 犬飼 忠司 (INUKAI,Cyuji) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 山田 潤 (YAMADA,Jun) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 佐倉 大介 (SAKURA,Daisuke) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 中村 宗敦 (NAKAMURA,Muneatsu) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1番 1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

---

てなるポリベンザゾール、アラミド、ポリアミドイミドのいずれか1種以上からなる耐熱性フィルムであり、また、前記フィルムにイオン交換樹脂が含浸されてなる複合層の両面に多孔性フィルムを含まないイオン交換樹脂からなる表面層が形成されたの複合イオン交換膜である。優れた耐熱性、機械的強度、平滑性および耐層間剥離性を兼ね備えた耐熱性フィルム、特に細孔を有する耐熱性フィルムとそれを用いたイオン伝導性に優れる複合イオン交換膜を提供できる。

## 明細書

## 耐熱性フィルムおよび複合イオン交換膜

## 技術分野

本発明は、優れた耐熱性、機械的強度、平滑性および耐層間剥離性を兼ね備えたポリベンゾアゾールなどの耐熱性ポリマーによるフィルム、特に細孔を有するフィルムに関するものである。また、本発明は機械的強度とイオン伝導性に優れる複合イオン交換膜、特に高分子固体電解質膜に関するものである。

## 背景技術

近年、IT関連の急速な進展に伴い関連の電子機器や電池等の部材として使用される無孔あるいは開孔タイプのフィルムについても、機器や電池の高性能化や小型化要求により、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、厚み精度、均質性および価格等に対する市場要求が厳しくなってきている。

例えば、ポリベンザゾール、ポリイミド、アラミド等のスーパーエンジニアリングプラスチックは耐熱性、耐薬品性、耐放射線性等が優れており、前記した市場要求に答えるフィルムの原料として注目されている。しかし、該スーパーエンジニアリングプラスチックはその融点が極めて高く、また分解温度が融点と極めて近いことからいわゆる溶融製膜技術を用いることは困難であり、一般的には溶液製膜技術が用いられる。

該溶液製膜技術としては、樹脂を溶媒に溶解した溶液をダイスより薄膜として押し出し、エンドレスのベルト上に塗布し乾燥あるいは凝固させた後に剥離する方法で製膜されており、例えば、特開2001-151902号公報、特開2002-283369号公報、特許第3183297号公報、特開2001-151910号公報、特許第3196684号公報等多くの特許文献において開示されている。また、上記したエンドレスのベルト上に塗布する方法の欠点である溶液の塗布、乾燥および／または凝固、剥離の繰り返しによる金属製のベルトの腐食や傷によるピンホール発生に起因したフィルム表面欠点を改善する方法として、樹脂溶液を二軸延伸ポリエステルフィルム上に塗布し、その後、乾燥工程を経てポリエステルフィルムより塗膜を剥離することにより耐熱樹脂によるフィルムを製造する製造方法が特開2000-233439号公報において開示されている。

しかしながら、上記した製造方法はいずれもが、薄膜形成にダイスが使用され  
ており、製膜に用いられる溶液の溶液粘度が適正な範囲でないと適用できなく、  
かつ得られたフィルムの厚み精度にも限界があるという課題を有している。また  
、乾燥および／または凝固の工程が形成された薄膜の片側がベルトやポリエステ  
5 ルフィルムにより支持されているため、薄膜の該支持面とその反対面では乾燥や  
凝固の挙動が異なり、得られるフィルムの表裏の特性や構造に差異が発生する  
いう課題を有している。さらに、ダイスや押し出し機という高価な装置が必要で  
あり、経済的に不利である。また、該押し出し機やダイスの使用は、製造するフ  
ィルムの銘柄変更の折に、該装置の樹脂溶液溶液の置換や洗浄に多量の溶液や溶  
10 剤が必要であり、やはり経済的に不利であると共に、多様な市場ニーズに答える  
のに必要な銘柄切換えが不便であるという課題を有しており、これらの課題を解  
決した製造方法の開発が強く囁きされていた。

一方、剛直性高分子の高濃度溶液は光学的異方性を有する液晶相を形成しやす  
い。このような剛直高分子溶液は、流動方向に分子鎖が配向しやすいため、いつ  
15 たん分子鎖が配列するとその分子鎖がランダムな向きに変わるまでの時間がかかる  
という問題がある。従って、前記した製膜法ではポリマー溶液が押し出され、  
伸張された方向とその直角方向の力学特性の差が大きく、これを改善する必要があ  
った。しかし、Robert R. Luise 編「Application of High Temperature Polymers」  
CRC Press 1997 年の第 3 章に記載されているように、吐出方向及びドローダウン  
20 方向に分子が配列するため、横方向に引っ張ると裂けやすいフィルムになるとい  
う問題があった。そこで米国特許第 2898924 号では、プロー成形法により 2 軸延  
伸することで薄いフィルムを製造する技術、さらに米国特許第 4939235 号では、  
フィルムの表裏で異なる方向に配向させて力学特性の異方性を改善する試みがな  
されている。

25 しかしながら、これらの剛直性高分子は上述のように二軸延伸あるいはフィル  
ムの表裏で異なる方向に配向させると、分子鎖はいわゆる面内配向をおこしやす  
く、このためフィルムの厚み方向に層間剥離あるいは脆性破壊が起こりやすくなる  
という問題がある。

以上の方法はいずれも、剛直性高分子の溶液が光学的異方性すなわち液晶性を

示す高濃度領域で加工時のせん断粘度が比較的低くなる特性に着目したものであるが、光学的異方性を示す溶液で製膜すると、フィルムの長手方向（MD、フィルムの流れ方向、マシンダイレクション）および幅方向（TD、MDと直角の方向、トランスバースダイレクション）方向の機械的物性のバランスをとるのが難しく、更にすでに説明したフィルム厚み方向の層間剥離の問題がある。力学特性のバランスに関する問題を解決する方法として特開平9-118758号公報には、ダイ押出しまでを光学的異方性相で実施し、ダイ押出し後は組成変化若しくは温度変化により光学的等方相へ相転移させる製膜方式が開示されている。更に特開平2000-273214号公報には特開平9-118758号公報に開示の方法と同等の方法、すなわち光学的に異方性を有するポリベンザゾール溶液を支持体上に流延し、その後光学的に等方性を示す状態に変化させることにより得られる、高弾性率かつ適度な伸度を示すポリベンザゾールフィルムが開示されている。

しかし上記のいずれの方式においても液晶性非等方性溶液から形成されたフィルムは液晶相のポリドメイン構造に由来する配向斑が発生し不均質になりやすく、15 フィルム厚み方向に層間剥離しやすいという問題は解決されていない。さらに長手方向と幅方向の機械的物性のバランスも十分に解決されているとはいえない。

このような欠点を解消するには低濃度溶液から加工する必要があり、低濃度溶液をスピンドルコート法で製膜する方法が試みられている。例えば、L. A. CintavayらがJournal of Applied Polymer Science, Vol. 76, pp1448-1456(2000)に0.5%のポリパラフェニレンベンゾピスチアゾールのメタンスルホン酸溶液を用いてシリコンウエハー上にポリベンザゾール薄膜を形成し、その光学特性を述べている。しかしながら、このような方式では一度に大量のフィルムを得ることは困難であり、工業的な観点からも好ましくない。また、前記したダイスを使用した製膜方法は、低濃度溶液からの加工は、製膜用に用いられる溶液の溶液粘度が低すぎるため適用が困難であるという課題を有しており、本課題解決も強く囁きされていた。

アラミドフィルムにおいてもポリベンザゾールフィルムと同様の問題があり、極めて複雑なプロセスによって工業化されているのが現状である。

ポリアミドイミドフィルムについては、特開平7-41559号公報、特開平

10-226028 号公報、特開平 11-216344 号公報、特開 2001-151902 号公報、特開 2002-283369 号公報、特許第 3183297 号公報、特開 2001-151910 号公報、特許第 3196684 号公報、特開 2000-233439 号公報において検討されているが、厚み精度および均質性に優れたポリアミドイミドフィルムを経済的に得るに至っていない。

5 一方、近年、エネルギー効率や環境性に優れた新しい発電技術が注目を集めている。中でも高分子固体電解質膜を使用した固体高分子形燃料電池はエネルギー密度が高く、また、他の方式の燃料電池に比べて運転温度が低いため起動、停止が容易であるなどの特徴を有し、電気自動車や分散発電等の電源装置としての開発が進んできている。また、同じく高分子固体電解質膜を使用し、燃料としてメ  
10 タノールを直接供給するダイレクトメタノール型燃料電池も携帯機器の電源などの用途に向けた開発が進んでいる。高分子固体電解質膜には通常プロトン伝導性のイオン交換樹脂膜が使用される。高分子固体電解質膜にはプロトン伝導性以外にも、燃料の水素等の透過を防ぐ燃料透過抑止性や機械的強度などの特性が必要である。このような高分子固体電解質膜としては例えば米国デュポン社製ナフィ  
15 オン（商品名）に代表されるようなスルホン酸基を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜が知られている。

固体高分子形燃料電池の高出力化や高効率化のためには高分子固体電解質膜のイオン伝導抵抗を低減することが有効であり、その方策のひとつとして膜厚の低減が挙げられる。ナフィオンに代表されるような高分子固体電解質膜でも膜厚を低減させる試みが行われている。しかしながら、膜厚を低減させると機械的強度が小さくなり、高分子固体電解質膜と電極をホットプレスで接合させる際に膜が破損しやすくなったり、膜の寸法の変動により、高分子固体電解質膜に接合した電極がはがれて発電特性が低下したりするなどの問題点を有していた。さらに、膜厚を低減させることで燃料透過抑止性が低下し、起電力の低下や燃料の利用効率の低下を招くなどの問題点を有していた。

さらに高分子固体電解質膜は上記に示した燃料電池のイオン交換樹脂膜としての用途だけでなく、アルカリ電解や水からの水素製造のような電解用途、リチウム電池やニッケル水素電池などの種々の電池における電解質用途などの電気化学分野での用途、微小アクチュエータや人工筋肉のような機械的機能材料用途、イ

オンや分子等の認識・応答機能材料用途、分離・精製機能材料用途など幅広い用途にも適用が可能であり、それぞれの用途においても高分子固体電解質膜の高強度化や薄膜化を達成することでこれまでにない優れた機能を提供することができると考えられる。

5 高分子固体電解質膜の機械的強度を向上させ、寸法変化を抑制する方法として、高分子固体電解質膜に種々の補強材を組み合わせた複合高分子固体電解質膜が提案されている。特開平 8-162132 号公報には、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンフィルムの空隙部にイオン交換樹脂であるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを含浸し、一体化した複合高分子固体電解質膜が記載されている。しか  
10 しながら、これらの複合高分子固体電解質膜は補強材がポリテトラフルオロエチレンでできているため、発電時の熱により補強材が軟化し、クリープによる寸法変化を生じやすく、また補強材にパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの溶液を含浸して乾燥する際に、補強材の空隙部分の容積がほとんど変化しないために補強材の空隙の内部で析出したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーが偏  
15 在しやすく、空隙が該ポリマーで完全に充填されるためにはイオン交換樹脂溶液の含浸と乾燥のプロセスを複数回繰り返すなどの複雑なプロセスが必要であり、また、空隙が残りやすいために燃料透過抑止性に優れたフィルムが得られにくいといった問題点を有していた。また、特開 2001-35508 号公報にはパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーのフィルム内に補強材としてフィブリル化されたポリ  
20 テトラフルオロエチレンが分散された複合高分子固体電解質膜が記載されている。しかしながら、このような複合高分子固体電解質膜は、補強材が不連続な構造のため十分な機械的強度が得られず、膜の変形が抑制できないために電極のはがれが生じるなどの問題点を有していた。

25 ポリベンゾオキサゾール (PBO) やポリベンズイミダゾール (PBI) のようなポリベンザゾール (単にポリベンザゾールともいう) は高耐熱性、高強度、高弾性率の点で優れることから、高分子固体電解質膜の補強材料に適していることが期待される。

特開 2000-273214 号公報には光学異方性のポリベンザゾール溶液を製膜してから吸湿による等方化の過程を経て凝固しポリベンザゾールフィルムを得る方法が

開示されているが、これに記載されているような方法で得られるポリベンザゾールフィルムは透明な緻密性の高いフィルムであり、イオン交換樹脂を含浸してイオン交換膜とする目的には適していなかった。

ポリベンザゾール溶液の成形加工においては、アプリケーターを用いた流延法による製膜もよく知られた技術ではある。しかしながら、ポリマー濃度が1重量%以上のポリベンザゾール溶液を用いた場合、ポリベンザゾール溶液は高粘度となり、スキージ方向に筋斑が発生し、平滑なフィルムを得ることができない。実質的に使用できるポリマー濃度は、せいぜい0.5重量%である。このため、経済性に劣るばかりか、得られたフィルムの強度および弾性率も不十分であるという問題を有する。流延法により得られたポリベンザゾールからなるフィルムにおいては、支持体に接している側の表面構造と支持体に接していない側の表面構造は異なり非対称構造を形成する。支持体に接している側の表面では緻密構造を形成するに対し、支持体に接していない側の表面は多孔構造を形成する。このような非対称構造を形成したポリベンザゾールからなる支持体フィルムにイオン交換樹脂を含浸させた場合、緻密構造を形成している箇所においては十分にイオン交換樹脂を含浸することができず、得られたイオン交換膜の発電性能は不十分となってしまう問題がある。

#### 図面の簡単な説明

図1：本発明における製造方法の模式図である。

20 図2：層間剥離試験の模式図である。

図3：複合イオン交換膜の断面構造の模式図である。

符号の説明：1：樹脂溶液供給配管 2：樹脂溶液 3：支持体1 4：支持体

25 2 5：支持体1送り出しロール 6：支持体2送り出しロール 7：対向ロール 8：支持体/樹脂溶液/支持体からなる積層体 9：湿潤樹脂フィルム 10：

湿潤樹脂フィルム巻き上げロール 11：支持体2巻き上げロール 12：支持体1巻き上げロール 13：凝固浴 14：試験用フィルム、 15：粘着テープ 16：表面層A 17：複合層 18 表面層B

#### 発明の開示

本発明は、上記した従来技術の課題を解決し、優れた耐熱性、機械的強度、平

滑性および耐層間剥離性を兼ね備えたポリベンザゾールなどの耐熱性ポリマーよりなるフィルム、特に細孔を有する耐熱性フィルムを提供するものである。また、本発明は機械的強度とイオン伝導性に優れる複合イオン交換膜、特に高分子固体電解質膜を提供するものである。

5 本発明は、少なくとも二枚の支持体の間に挟んだポリマー溶液をロールやスリットまたはプレスを介して薄膜化したものを凝固浴に導き、凝固浴中で支持体を剥離し凝固させることで製造されてなることを特徴としている。また、本発明の複合イオン交換膜は、前記したポリベンザゾールからなる多孔性フィルムにイオン交換樹脂が含浸されてなる複合層と、該複合層を挟む形で該複合層の両面に形成された多孔性フィルムを含まないイオン交換樹脂からなる表面層を形成することを特徴としている。

即ち、本発明は、(1) ポリマー溶液を2枚の支持体の間に挟みロールまたはスリットまたはプレスを介してポリマー溶液を薄膜化した積層体を凝固浴に導き、凝固浴中で少なくとも片側の支持体を剥離し、薄膜化した樹脂溶液を凝固させることで製造したポリベンザゾール、アラミド、ポリアミドイミドのいずれか1種以上からなる耐熱性フィルム。

(2) ポリマー溶液が等方性溶液であることを特徴とする(1)記載の耐熱性フィルム。

(3) 凝固浴がポリマーの貧溶媒、または貧溶媒と良溶媒の混合物、または貧溶媒に塩類を含有する溶液であることを特徴とする(1)、(2)いずれかに記載の耐熱性フィルム。。

(4) 支持体が凝固浴のポリマーの貧溶媒またはそれの蒸気を透過させるフィルムであって、該フィルムを透過した該貧溶媒またはそれの蒸気で、該ポリマー溶液の凝固が少なくとも一部を行われることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の耐熱性フィルム。

(5) (1)～(4)に記載の耐熱性フィルムにイオン交換樹脂が含浸されてなる複合層と、該複合層を挟む形で該複合層の両面に形成された細孔を含まないイオン交換樹脂からなる表面層を有することを特徴とする複合イオン交換膜。

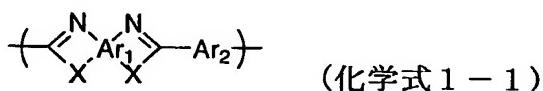
以下、本発明の耐熱性フィルムおよび複合イオン交換膜について詳細に説明す

る。

本発明の耐熱フィルムを構成するポリマーは、溶媒に溶解し、かつフィルム形成性を有するポリマーであり、ポリマーの融点が極めて高く、また分解温度が融点と極めて近いポリベンザゾール、アラミド、ポリアミドイミドのいずれか1種  
5 以上からなるポリマーであり、いわゆるスーパーエンジニアリングプラスチックに属するものである。

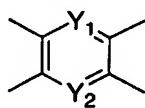
本発明に使用されるポリベンザゾールとは、ポリマー鎖中にオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を含む構造のポリマーをいい、下記一般式（化学式1-1、-2）で表される繰り返し単位をポリマー鎖中に含むものをいう。

10

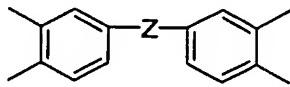


ここで、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ は、芳香族単位を示し、各種脂肪族基、芳香族基、ハロゲン基、水酸基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基等の置換基を有していても良い。これら芳香族単位は、ベンゼン環などの単環系単位、ナ  
15 フタレン、アントラセン、ピレンなどの縮合環系単位、それらの芳香族単位が2個以上任意の結合を介してつながった多環系芳香族単位でも良い。また、芳香族単位におけるNおよびXの位置はベンザゾール環を形成できる配置であれば特に限定されるものではない。さらに、これらは炭化水素系芳香族単位だけでなく、芳香環内にN、O、S等を含んだヘテロ環系芳香族単位でも良い。 $\text{X}$ はO、S、  
20 NHを示す。

上記 $\text{Ar}_1$ は、下記一般式（化学式2-1、-2）で表されるものが好ましい。



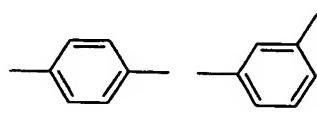
（化学式2-1）



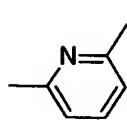
（化学式2-2）

ここで、 $\text{Y}_1$ 、 $\text{Y}_2$ はCHまたはNを示し、Zは直接結合、-O-、-S-、-  
25  $\text{SO}_2-$ 、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CO-を示す。

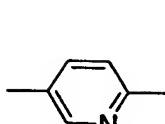
A r<sub>2</sub>は、下記一般式（化学式3-1～-22）で表されるものが好ましい。



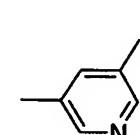
化学式 3-1



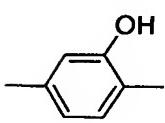
化学式 3-3



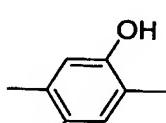
化学式 3-4



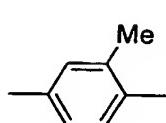
化学式 3-5



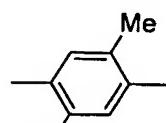
化学式 3-6



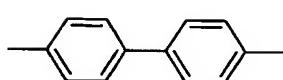
化学式 3-7



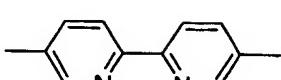
化学式 3-8



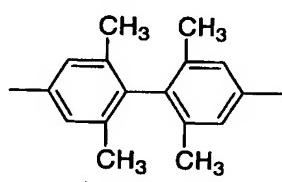
化学式 3-9



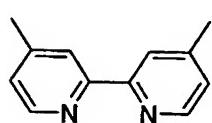
化学式 3-10



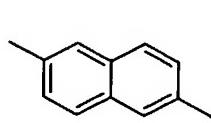
化学式 3-11



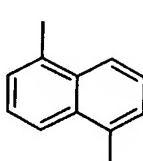
化学式 3-12



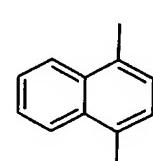
化学式 3-13



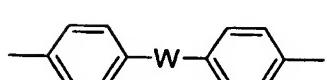
化学式 3-14



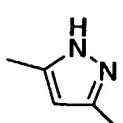
化学式 3-15



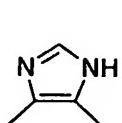
化学式 3-16



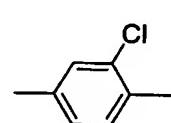
化学式 3-17



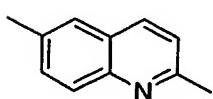
化学式 3-18



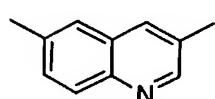
化学式 3-19



化学式 3-20



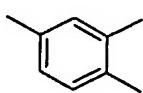
化学式 3-21



化学式 3-22

ここで、Wは-O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-,-CO-を示す。

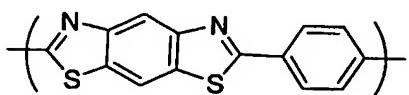
A r<sub>3</sub>は、下記一般式（化学式4）で表されるものが好ましい。



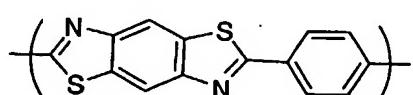
(化学式4)

これらポリベンザゾールは、上述の繰り返し単位を有するホモポリマーであつても良いが、上記構造単位を組み合わせたランダム、交互あるいはブロック共重合体であつても良く、例えば米国特許第 4703103 号、米国特許第 4533692 号、米 5 国特許第 4533724 号、米国特許第 4533693 号、米国特許第 4539567 号、米国特許第 4578432 号等に記載されたものなども例示される。

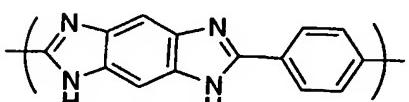
これらポリベンザゾール構成単位の具体例としては、下記構造式（化学式 5-1 ~ -8、化学式 6-1 ~ -8、化学式 7-1 ~ -12、化学式 8-1 ~ -8、化学式 9-1 ~ -8、化学式 10-1 ~ -12、化学式 11-1 ~ -11）で表 10 すものを例示することができる。



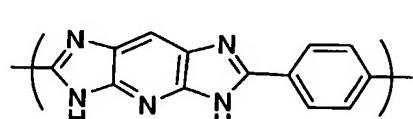
化学式 5-1



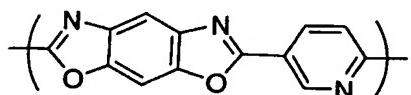
化学式 5-2



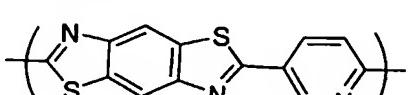
化学式 5-3



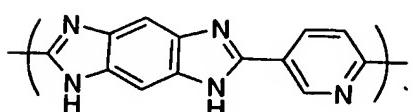
化学式 5-4



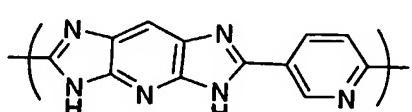
化学式 5-5



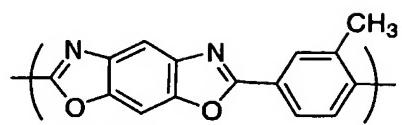
化学式 5-6



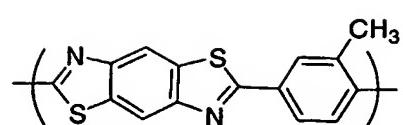
化学式 5-7



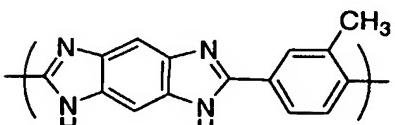
化学式 5-8



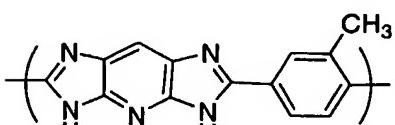
化学式 6-1



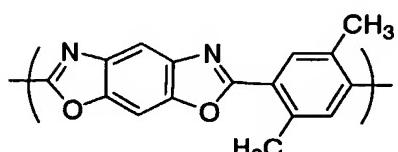
化学式 6-2



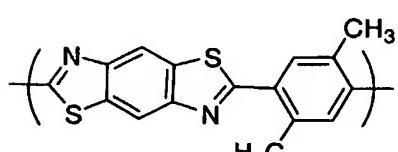
化学式 6-3



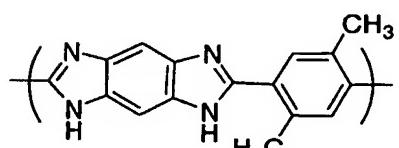
化学式 6-4



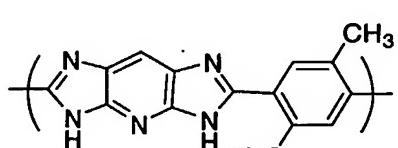
化学式 6-5



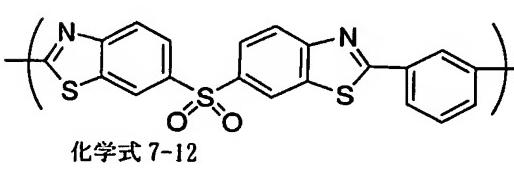
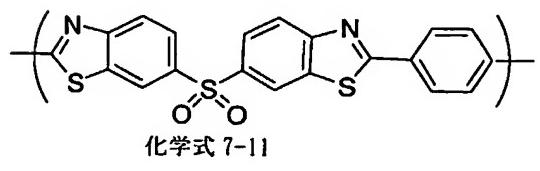
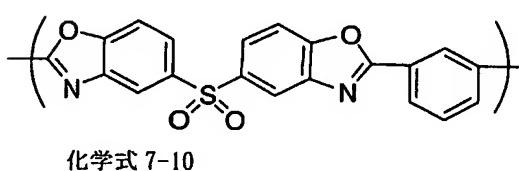
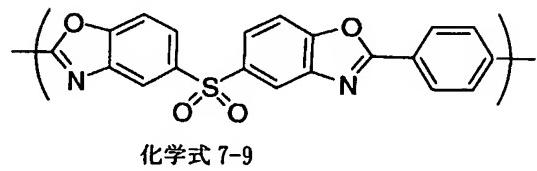
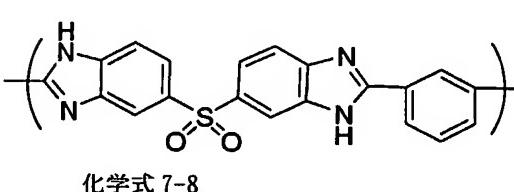
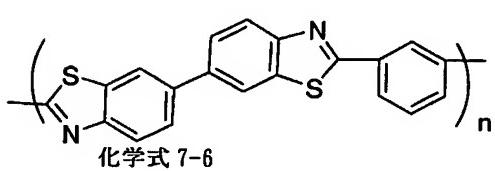
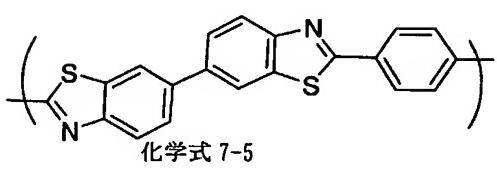
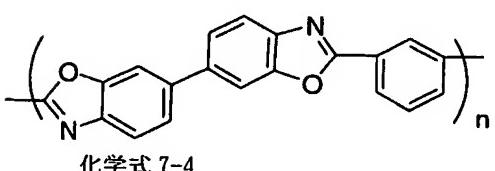
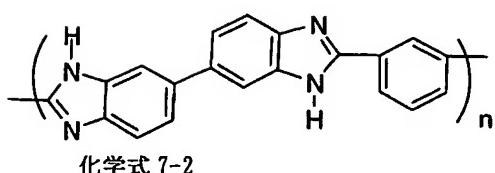
化学式 6-6

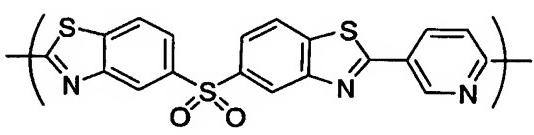
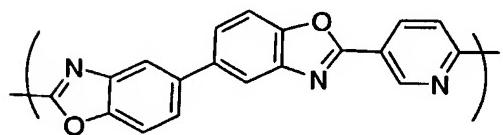
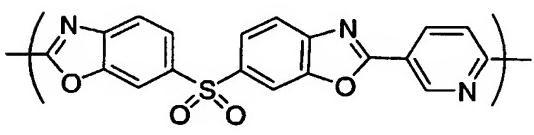
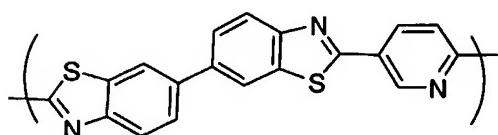
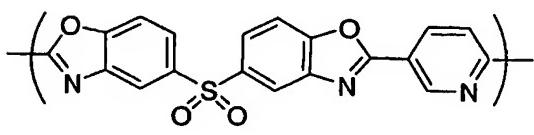
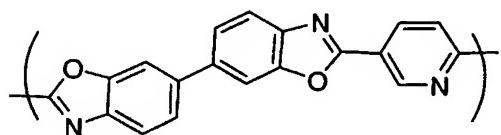
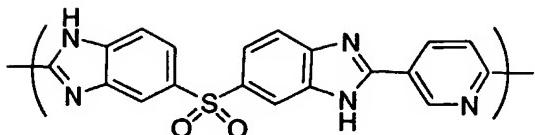
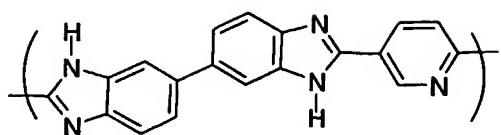


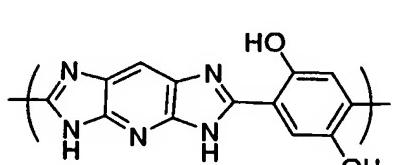
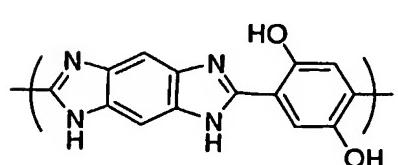
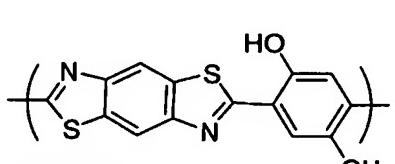
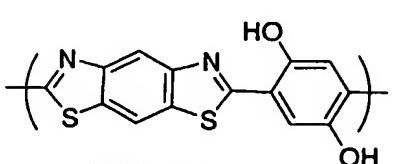
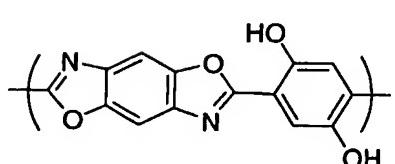
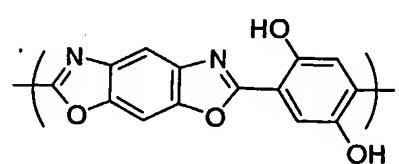
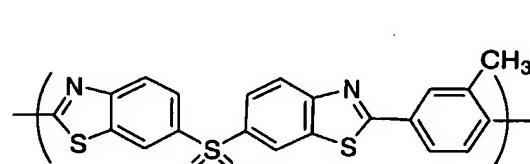
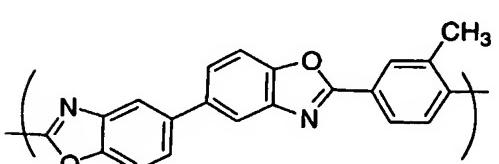
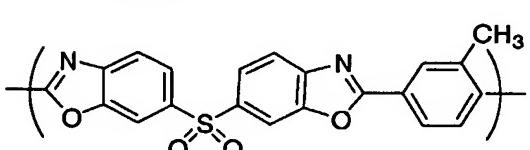
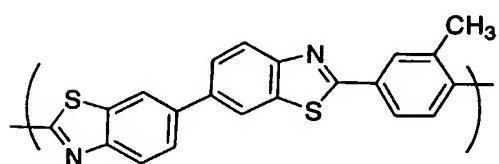
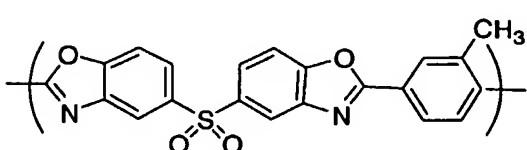
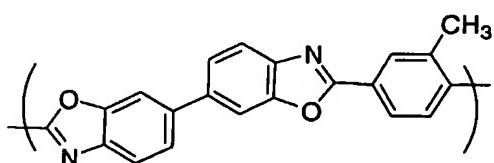
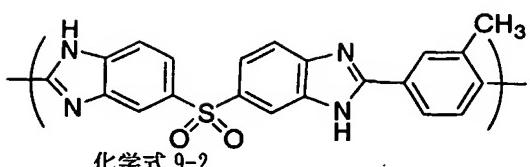
化学式 6-7

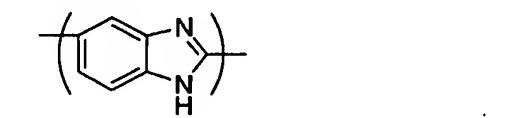
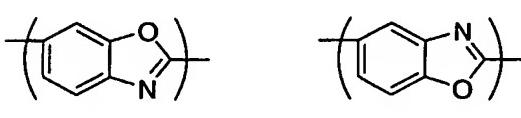
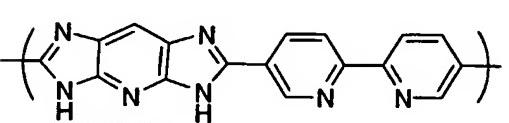
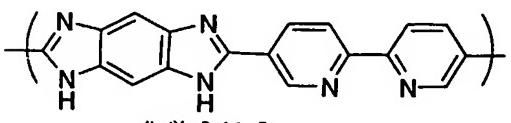
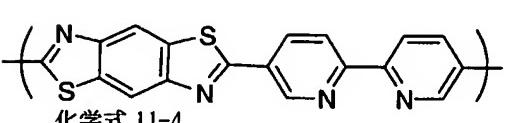
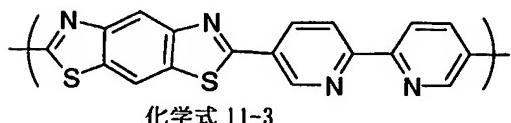
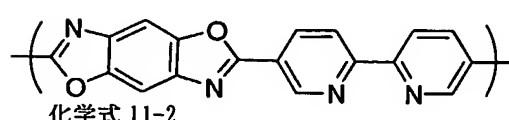
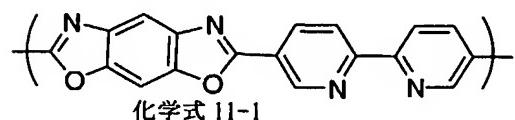
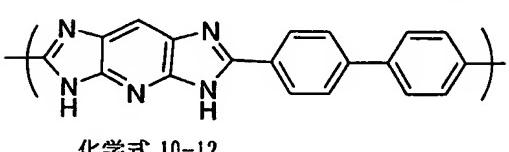
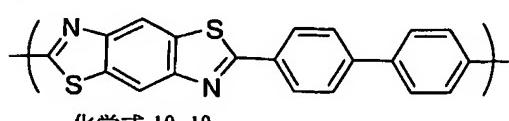
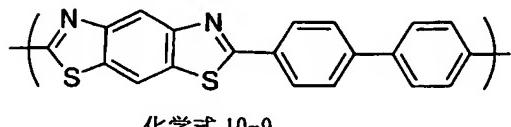
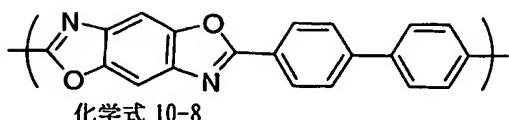
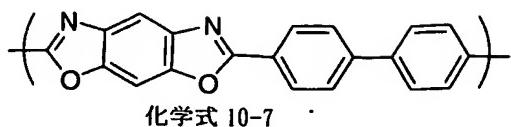


化学式 6-8







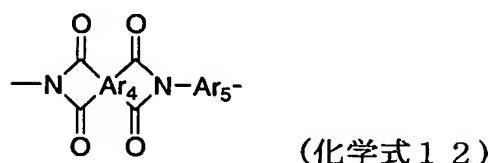


5

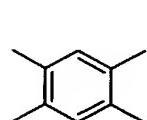
さらに、これらポリベンザゾール構成単位だけでなく、他のポリマー構成単位とのランダム、交互あるいはブロック共重合体であっても良い。この時、他のポリマー構成単位としては耐熱性に優れた芳香族構成単位から選ばれることが好ま

しい。具体的には、ポリイミド構成単位、ポリアミド構成単位、ポリアミドイミド構成単位、ポリオキシジアゾール構成単位、ポリアゾメチレン構成単位、ポリベンザゾールイミド構成単位、ポリエーテルケトン構成単位、ポリエーテルスルホン構成単位などを挙げることができる。

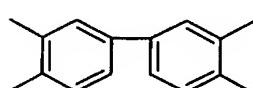
5 ポリイミド構成単位の例としては、下記一般式（化学式12）で表されるものが挙げられる。



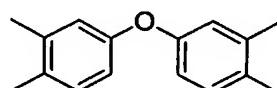
ここで、 $\text{Ar}_4$ は4価の芳香族単位で表されるが、下記構造（化学式13-1～-8）で表されるものが好ましい。



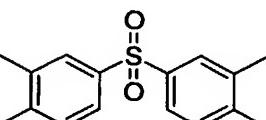
化学式 13-1



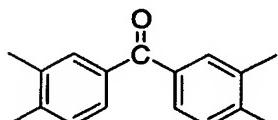
化学式 13-2



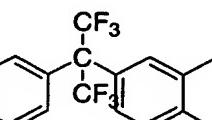
化学式 13-3



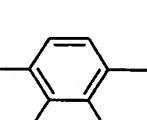
化学式 13-4



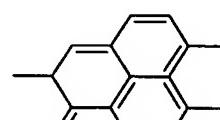
化学式 13-5



化学式 13-6



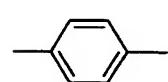
化学式 13-7



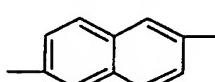
化学式 13-8

10

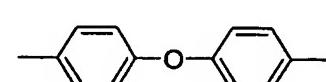
15



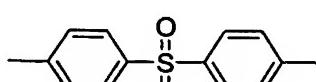
化学式 14-1



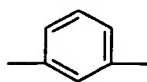
化学式 14-2



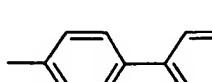
化学式 14-3



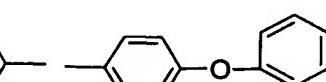
化学式 14-4



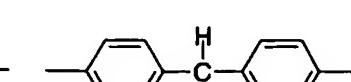
化学式 14-5



化学式 14-6

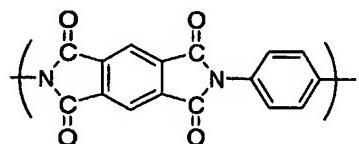


化学式 14-7

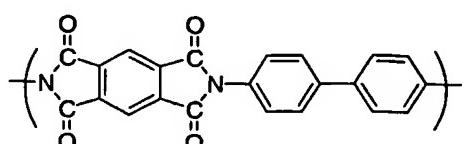


化学式 14-8

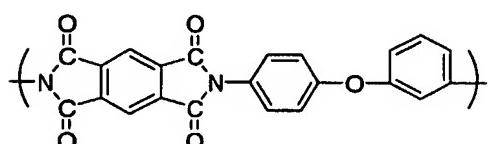
これらポリイミド構成単位の具体例としては、下記構造式（化学式 15-1～8、化学式 16-1～5）で表すものを例示することができる。



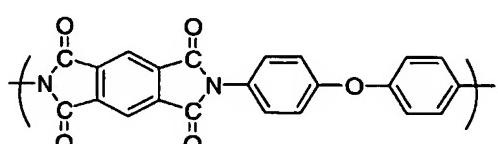
化学式 15-1



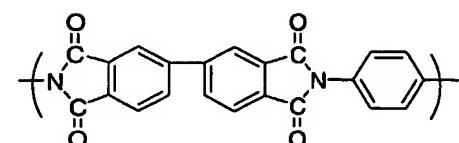
化学式 15-2



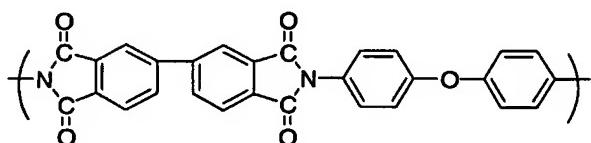
化学式 15-3



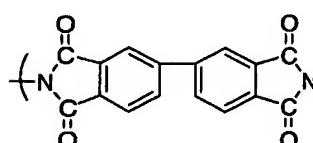
化学式 15-4



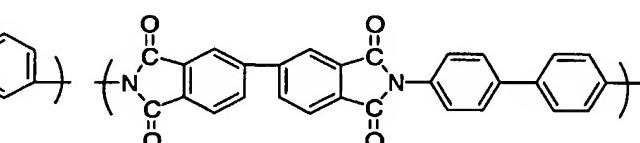
化学式 15-5



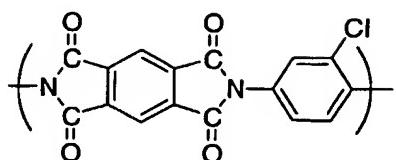
化学式 15-6



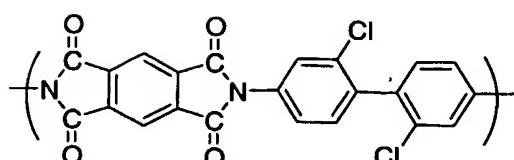
化学式 15-7



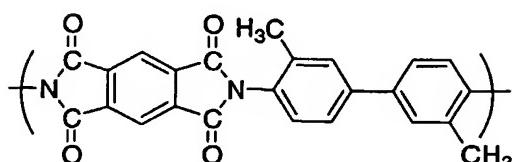
化学式 15-8



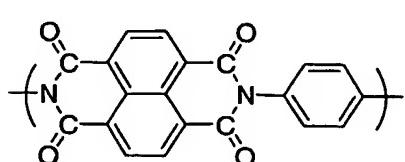
化学式 16-1



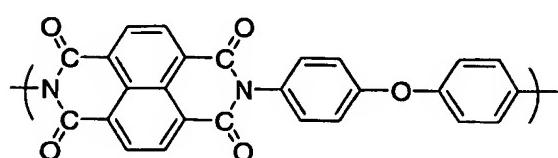
化学式 16-2



化学式 16-3



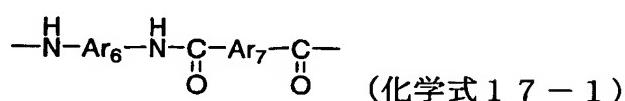
化学式 16-4



化学式 16-5

ポリアミド構成単位の例としては、下記構造式（化学式 17-1、-2）で表されるものが挙げられる。

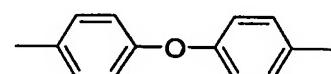
5



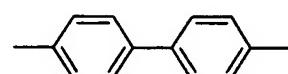
ここで、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ 、 $\text{Ar}_8$ はそれぞれ独立に下記構造（化学式 18-1～-6）から選ばれるものが好ましい。ここで示される芳香環上には、メチル基、メトキシ基、ハロゲン基、トリフルオロメチル基、水酸基、ニトロ基、シアノ基等の各種置換基が存在していても良い。



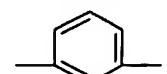
化学式 18-1



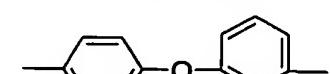
化学式 18-2



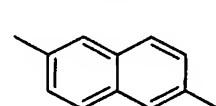
化学式 18-3



化学式 18-4

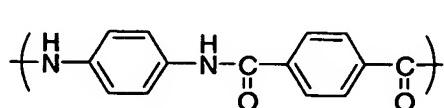


化学式 18-5

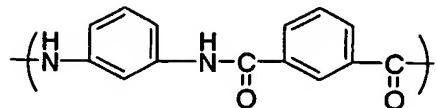


化学式 18-6

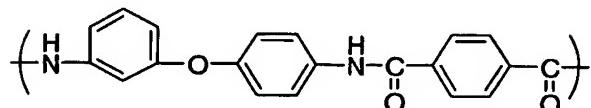
これらポリアミド構成単位の具体例としては、下記構造式（化学式19-1～-4）で表すものを例示することができる。



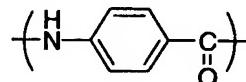
化学式19-1



化学式19-2



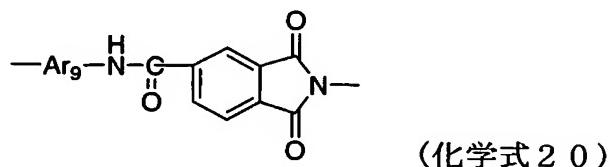
化学式19-3



化学式19-4

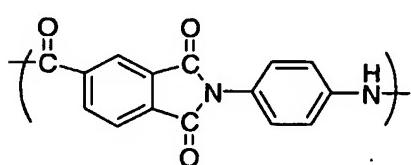
5

ポリアミドイミド構成単位の例としては、下記構造（化学式20）で表されるものが挙げられる。

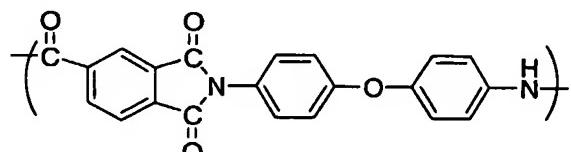


ここで、 $\text{Ar}_9$ は上記 $\text{Ar}_5$ の具体例として示される構造から選ばれるものが好  
10 ましい。

これらポリアミドイミド構成単位の具体例としては、下記構造式（化学式21  
-1、-2）で表すものを例示することができる。



化学式21-1



化学式21-2

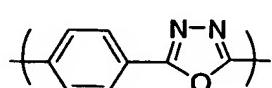
15 ポリオキシジアゾール構成単位の例としては、下記構造式（化学式22）で表  
されるものが挙げられる。



ここで、 $\text{Ar}_{10}$ は上記 $\text{Ar}_5$ の具体例として示される構造から選ばれるものが

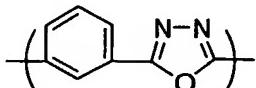
好ましい。

これらポリオキシジアゾール構成単位の具体例としては、下記構造式で表すものを例示することができる。



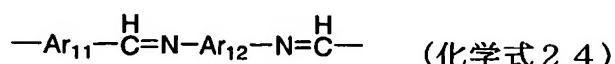
5

化学式 23-1



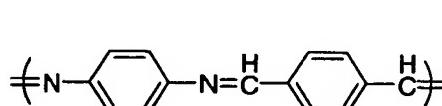
化学式 23-2

ポリアゾメチレン構成単位の例としては、下記構造（化学式 24）で表されるものが挙げられる。

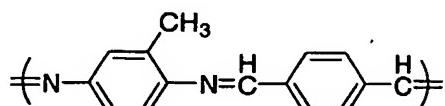


ここで、 $\text{Ar}_{11}$ ,  $\text{Ar}_{12}$ は、上記 $\text{Ar}_6$ の具体例として示される構造から選ばれるものが好ましい。

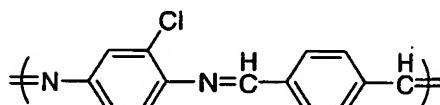
これらポリアゾメチレン系構成単位の具体例としては、下記構造式（化学式 25-1～-5）で表すものを例示することができる。



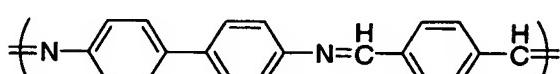
化学式 25-1



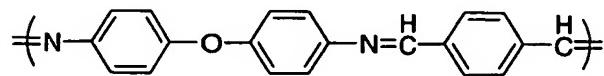
化学式 25-2



化学式 25-3

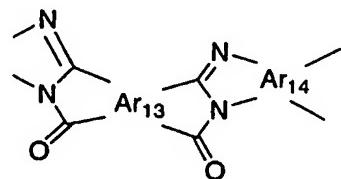


化学式 25-4



化学式 25-5

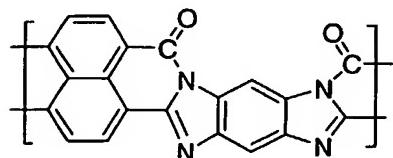
15 ポリベンザゾールイミド構成単位の例としては、下記構造式（化学式 26）で表されるものが挙げられる。



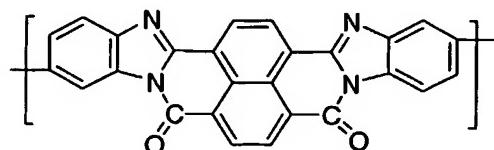
(化学式 26)

ここで、 $\text{Ar}_{13}$ 、 $\text{Ar}_{14}$ は上記 $\text{Ar}_4$ の具体例として示される構造から選ばれるものが好ましい。

これらポリベンザゾールイミド構成単位の具体例としては、下記構造式（化学式27-1、-2）で表すものを例示することができる。



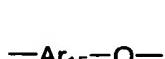
化学式 27-1



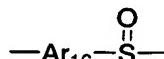
化学式 27-2

5

ポリエーテルケトン構成単位、ポリエーテルスルホン構成卖位は、一般に芳香族ユニットをエーテル結合とともにケトン結合やスルホン結合で連結した構造を有するものであり、下記構造式（化学式26-1～-6）から選択される構造成分を含む。



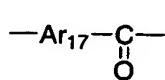
化学式 28-1



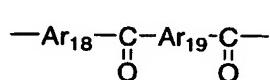
化学式 28-2



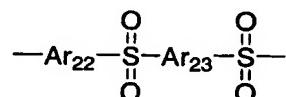
化学式 28-3



化学式 28-4



化学式 28-5



化学式 28-6

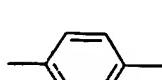
10

ここで、 $\text{Ar}_{15} \sim \text{Ar}_{23}$ はそれぞれ独立に下記構造で表されるものが好ましい。

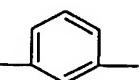
ここで示される芳香環上には、メチル基、メトキシ基、ハロゲン基、トリフルオ

15

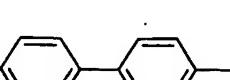
ロメチル基、水酸基、ニトロ基、シアノ基等の各種置換基が存在していても良い。



化学式 29-1



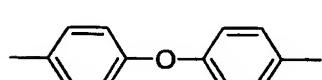
化学式 29-2



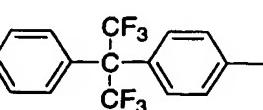
化学式 29-3



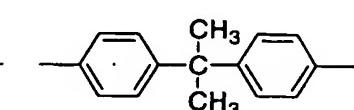
化学式 29-4



化学式 29-5

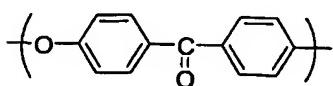


化学式 29-6

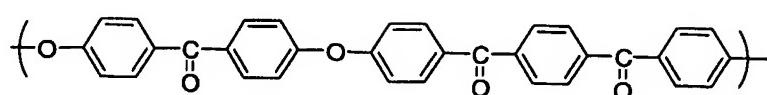


化学式 29-7

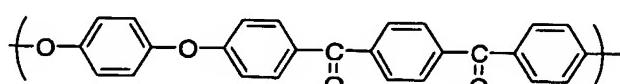
これらポリエーテルケトン構成単位の具体例としては、下記構造式（化学式 30-1～8）で表すものを例示することができる。



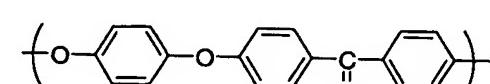
化学式 30-1



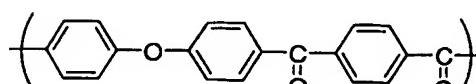
化学式 30-2



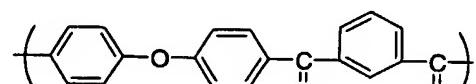
化学式 30-3



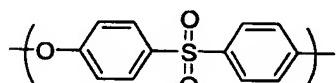
化学式 30-4



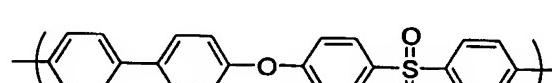
化学式 30-5



化学式 30-6



化学式 30-7



化学式 30-8

- 5 これらポリベンザゾール構成単位と共に共重合できる芳香族ポリマー構成単位は、厳密にポリマー鎖内の繰り返し単位を指しているのではなく、ポリマー主鎖中にポリベンザゾール構成単位と共に存在できる構成単位を示しているものである。これら共重合できる芳香族ポリマー構成単位は一種だけでなく二種以上を組み合わせて共重合することもできる。このような共重合体を合成するには、ポリベンザゾール構成単位からなるユニット末端にアミノ基、カルボキシル基、水酸基、ハロゲン基等を導入して、これらの芳香族の合成における反応成分として重合しても良いし、これらの芳香族構成単位を含むユニット末端にカルボキシル基を導入してポリベンザゾールの合成における反応成分として重合しても良い。

前記ポリベンザゾールは、ポリ磷酸溶媒中で縮合重合されポリマーが得られる。

- 15 ポリマーの重合度は極限粘度で表され、15 d l / g 以上が好ましく、より好ましくは20 d l / g 以上である。この範囲を下回った場合、得られるフィルムの強度が低く好ましくない。また極限粘度は、35 d l / g 以下が好ましく、26 d l / g 以下がより好ましい。この範囲を上回った場合、溶液の粘度が高く加工困難であり、また等方性の溶液が得られるポリベンザゾール溶液の濃度範囲が限

られ、等方性の条件での製膜が困難となるため好ましくない。これらの溶液を、ポリリン酸、メタンスルホン酸等の溶媒で希釈して、ポリマー溶液として用いる。

本発明のポリベンザゾールの多孔膜は、押出しおよび薄膜化、凝固、洗浄および乾燥等の工程により製膜される。均一な多孔質構造を実現する手段としては、

5 製膜された等方性のポリベンザゾール溶液を、貧溶媒と接触させて凝固する方法を用いる。貧溶媒はポリマー溶液の溶媒と混和できる溶媒であって、液相状態であっても気相状態であっても良い。さらに、気相状態の貧溶媒による凝固と液相状態の貧溶媒による凝固を組み合わせることも好ましく用いることができる。凝固に用いる貧溶媒としては、水、酸水溶液や無機塩水溶液の他、アルコール類、

10 グリコール類、グリセリンなどの有機溶媒等を利用することができますが、使用するポリベンザゾール溶液との組み合わせによっては、多孔性フィルムの表面開孔率や空隙率が小さくなったり、多孔性フィルムの内部に不連続な空洞ができたりするなどの問題が生じるため、凝固に用いる貧溶媒の選択には特に注意が必要である。本発明における等方性のポリベンザゾール溶液の凝固においては、水蒸気、

15 メタンスルホン酸水溶液、リン酸水溶液、グリセリン水溶液の他、塩化マグネシウム水溶液などの無機塩水溶液などの中から貧溶媒と凝固条件を選択することによりフィルム表面および内部の構造、空隙率を制御するに至った。特に好ましい凝固の手段は水蒸気と接触させて凝固する方法や、凝固の初期において水蒸気に短時間接触させた後に水に接触させて凝固する方法、メタンスルホン酸水溶液に接觸させて凝固する方法などである。

本発明におけるポリベンザゾール溶液の製膜方法は、2枚の支持体の間に挟んだポリマー溶液をロールやスリットまたはプレスを介して薄膜化したものを凝固浴に導き、凝固浴中で支持体を剥離、凝固させる手法が最も好ましい。ここでいう薄膜化とは、上記の手段等を用いて凝固前のポリマー溶液の状態で、一般的には厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ から $500\text{ }\mu\text{m}$ 程度にすることを言うが、限定なく市場要求に従って任意に設定できる。ロールやスリットまたはプレスの構成、配置はさまざまな組合せをとることができる。望ましくは、少なくとも二枚の支持体の間に挟んだポリマー溶液を、少なくとも二本のロールの間にはさみ、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、薄膜化したポリマー溶液を送り出す方式である。

圧延されたポリマー溶液を挟んだ支持体は、ガイドロールを介して凝固浴に導かれ、凝固浴中で支持体を剥離することにより、ポリマー溶液は凝固し、多孔膜となる。凝固浴中で支持体を剥離することによりポリマー溶液を完全に凝固する前に、支持体を透過した貧溶媒またはその蒸気で該ポリベンザゾールの凝固の少なくとも一部を行うことにより、フィルム表面および内部の構造、空隙率を制御することが可能となる。

ここで、最外層の支持体とポリマー溶液との間に多孔質支持体や布帛、不織布等を挟んで複合化膜としてもよい。また、支持体として多孔質支持体や布帛、不織布をそのまま用いて複合化膜として用いることもできる。多孔質支持体や布帛、不織布は通気性や液透過性があることが望ましい。該ポリベンザゾールの貧溶媒またはその蒸気を透過させる支持体としては、ポリプロピレンからなる多孔質状の支持体が好ましく、その他ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の各種材質の多孔質状の支持体が使用可能である。特に、凝固液として水または水と他の溶媒との混合溶媒や水溶液を用いる場合、水蒸気のみを透過させ液体の水を透過させない、多孔質支持体を用いることが好ましい。これらは、公称孔径が $0.03\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の市販のメンプランフィルターや、電池用セパレーター膜を利用できる。

ここでいう凝固浴とは、凝固液が入った槽だけでなく、凝固性を有する気体、ミスト、蒸気が存在するゾーンも含む。凝固液としては、水、金属塩水溶液、多価アルコール、非プロトン性極性溶媒、プロトン極性溶媒等さらには溶液希釈溶媒である、ポリリン酸、メタンスルホン酸の水溶液等が挙げられる。またこれらのミスト、蒸気も挙げられる。凝固液の温度は $10^{\circ}\text{C}$ 以上 $70^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。さらに好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ 以上 $60^{\circ}\text{C}$ 以下である。一般的に膜構造は、ポリマー溶液フィルムへの凝固液渗入と、ポリマー溶液薄膜からのポリマー溶媒の流出のバランスにより、構造が決まる。凝固液温度が低すぎると、凝固液とポリマー溶媒の液液交換が不十分となり、所望のフィルム構造が得られない。凝固液温度が高すぎると、構造的には望ましいものが得られるが、強度的に非常に弱いものになりやすい。本発明においては、凝固液温度が $10^{\circ}\text{C}$ 以上 $70^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。さらに好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ 以上 $60^{\circ}\text{C}$ 以下で構造および強度的に満足な多孔膜が得

られる。

本発明で用いるポリベンザゾール溶液は、均一でかつ空隙率の大きな多孔性フィルムを得るために等方性条件の組成で製膜することが重要であり、ポリベンザゾール溶液の好ましい濃度範囲は、0.3重量%以上であり、より好ましくは0.

5 5重量%以上、さらに好ましくは0.8重量%以上である。この範囲よりも濃度が低いとポリマー溶液の粘度が小さくなり、成形加工が困難となり、また経済的にも好ましくないほか、得られる多孔膜の強度が小さくなるため好ましくない。またさらに、濃度範囲は、3%重量以下が好ましく、より好ましくは2重量%以下、さらに好ましくは1.5重量%以下である。また、この範囲よりも濃度が高いとポリベンザゾールのポリマー組成や重合度によっては溶液が異方性を示すため好ましくない。光学異方性を示すポリベンザゾール溶液から製膜した多孔膜ではイオン交換樹脂を大量に含浸できるような空隙率の大きな連続した空隙を有する多孔性のポリベンザゾールフィルムが得られないため好ましくない。

10 ポリベンザゾール溶液の濃度を上記で示したような範囲に調整するには次に示すような方法をとる事ができる。すなわち、重合されたポリベンザゾール溶液から一旦ポリマー固体を分離し、再度溶媒を加えて溶解することで濃度調整を行う方法、さらには、ポリ磷酸中で縮合重合されたままのポリマー溶液からポリマー固体を分離することなく、そのポリマー溶液に溶媒を加えて希釈し、濃度調整を行なう方法、さらにはポリマーの重合組成を調整することで上記濃度範囲のポリマー溶液を直接得る方法などである。

15 ポリマー溶液の濃度調整に用いるのに好ましい溶媒としては、メタンスルホン酸、ジメチル硫酸、ポリ磷酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などがあげられ、あるいはこれらの溶媒を組み合わせた混合溶媒を用いることもできる。中でも特にメタンスルホン酸、ポリリン酸が好ましい。

20 上記のようにして凝固されたポリベンザゾールからなる多孔性フィルムは、残留する溶媒によるポリマーの分解の促進や、複合電解質膜を使用する際に残留溶媒が流出するなどの問題を避ける目的で、十分に洗浄することが望ましい。洗浄は多孔性フィルムを洗浄液に浸漬することで行なうことができる。特に好ましい洗浄液は水である。水による洗浄は、多孔性フィルムを水中に浸漬したときの洗

液の pH が 5 ~ 8 の範囲になるまで行なうことが好ましく、さらに好ましくは pH が 6.5 ~ 7.5 の範囲である。

押出しおよび薄膜化工程、凝固工程、洗浄工程および乾燥工程等は連続的に行ってもよく、また、バッチ式で行ってもよい。さらに各工程の間に、含浸やコート、ラミネート処理による複合化、延伸、紫外線や電子線、コロナ照射等の表面処理、アニール処理等、目的に応じてその他の特別な工程を加えてもよい。

上述のような方法で得られたポリベンザゾールよりなる該多孔性フィルムにイオン交換樹脂を複合化させ、複合イオン交換膜を得る方法について説明する。即ち、該多孔性フィルムを乾燥させずに、イオン交換樹脂溶液に浸漬し、該多孔性フィルム内部の液をイオン交換樹脂溶液に置換してから乾燥させる方法により複合イオン交換膜を得る方法である。多孔性フィルム内部の液がイオン交換樹脂溶液の溶媒組成と異なる場合には、その溶媒組成にあわせてあらかじめ内部の液を置換しておく方法も採られる。

本発明の多孔性フィルムは乾燥により空隙内部の液体の体積が減少するのにしたがって空隙構造が収縮し、フィルムの見かけの体積が大幅に減少するという特徴を有する。該多孔性フィルムの内部にイオン交換樹脂を含浸することなく金属の枠などに固定して面方向の収縮を制限して乾燥させた場合には、収縮は膜厚方向に起こり、該多孔性フィルムの乾燥後の見かけのフィルム厚は、乾燥前のフィルム厚の 0.5 % から 10 % の範囲である。

該多孔性フィルムのこのような特徴により、該多孔性フィルムの空隙内部の液をイオン交換樹脂溶液に置換してから乾燥させた場合、空隙内部に含浸された該イオン交換樹脂溶液の溶媒が蒸発して、該イオン交換樹脂溶液の体積が減少するにつれて該多孔性フィルムも収縮するので、該多孔膜性持体膜内部の空隙が析出したイオン交換樹脂によって満たされた緻密な複合膜構造を容易に得ることができる。この複合膜構造により、本発明の複合イオン交換膜は優れた燃料透過抑止性を示す。本発明の多孔性フィルム以外の多孔質フィルム、例えば、延伸ポリテトラフルオロエチレンポリマー多孔質膜からなる多孔性フィルムでは空隙内部に含浸されたイオン交換樹脂溶液の溶媒が蒸発して該イオン交換樹脂溶液の体積が減少しても、それに伴う多孔性フィルムの収縮が少ないため、乾燥後の複合膜内

部にはイオン交換樹脂で満たされていない空隙が多数できるばかりでなく、多孔性フィルムの両面に支持体を含まないイオン交換樹脂の表面層が形成されないため好ましくない。

該複合イオン交換膜はまた、該多孔性フィルムが大幅に収縮するため、該イオン交換樹脂溶液の濃度や粘度、溶媒の揮発性などの物性と、該多孔性フィルムのフィルム厚や空隙率等の組み合わせを調整することで、該イオン交換樹脂が該多孔性フィルムの内部空隙を満たした複合層を形成するのと並行して該多孔性フィルムの両面に付着していた過剰なイオン交換樹脂溶液や、該フィルムの収縮に伴って該多孔性フィルム内部から排出されたイオン交換樹脂溶液が該多孔性フィルムの表面外部で乾燥して該細孔を含まないイオン交換樹脂層を形成することにより、結果として該複合層を挟む形で該複合層の両面に細孔を含まないイオン交換樹脂の表面層を形成した構造を容易に実現することができる。

本発明の多孔性フィルム以外のフィルム、例えばポリテトラフルオロエチレンポリマーからなる多孔性フィルムは上記で述べたように、大幅な収縮が起こらないため、イオン交換樹脂溶液を含浸して乾燥する際に多孔性フィルム内部にイオン交換樹脂が析出しても空隙が残ったままの状態となり、また多孔性フィルム複合層を挟む形のイオン交換樹脂層も形成されない。イオン交換樹脂溶液の含浸、乾燥を複数回繰り返すことで、この状態を低減可能であるが、工程が複雑になるため好ましくない。

本発明の複合イオン交換膜に使用されるイオン交換樹脂は特に限定されるものではなく、前述のパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー以外にも、例えばポリスチレンスルホン酸、ポリ(トリフルオロスチレン)スルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリビニルスルホン酸ポリマーの少なくとも一つのアイオノマー、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリフェニルキノキサリン、ポリアリールケトン、ポリエーテルケトン、ポリベンザゾール及びポリアラミドポリマーなどの芳香族ポリマーの少なくとも一つがスルホン化、ホスホン化またはカルボキシル化されたアイオノマー等が適用できる。ここでいうポリスルホンポリマーにはポリエーテ

ルスルホン、ポリアリールスルホン、ポリアリールエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン及びポリフェニレンスルホンポリマーの少なくとも一つが含まれる。また、ここでいうポリエーテルケトンポリマーにはポリエーテルエーテルケトン、  
5 ポリエーテルケトンーケトン、ポリエーテルエーテルケトンーケトンおよびポリエーテルケトンエーテルーケトンポリマーの少なくとも一つが含まれる。

上記に記述したイオン交換樹脂溶液の溶媒はポリベンザゾール多孔性フィルムを溶解、分解あるいは極端に膨潤させず、かつイオン交換樹脂を溶解できる溶媒の中から選ぶことができる。ただし、イオン交換樹脂溶液をフィルムに含浸させた後に溶媒を除去してイオン交換樹脂を析出させる為、溶媒は加熱や減圧などの手段を用いて蒸発させるなどして除去することができるものであることが好ましい。ここで、本発明のポリベンザゾール多孔性フィルムは高い耐熱性を有することから、100°C程度の温度からクリープを生じるポリテトラフルオロエチレン製の多孔性フィルムを用いる複合イオン交換膜の作製では使用できない高沸点の溶媒を含むイオン交換樹脂溶液を使用して複合イオン交換膜を作製できることも、  
10 多くの種類のイオン交換樹脂が選択できるという観点から優れた特徴である。  
15

上記に記述したイオン交換樹脂溶液の濃度および、イオン交換樹脂の分子量は特に限定されるものではないが、イオン交換樹脂の種類や得ようとする複合イオン交換膜のフィルム厚などに応じて適宜選択される。

上記のようにして得られる複合イオン交換膜に占めるイオン交換樹脂の含有率  
20 は50重量%以上であることが好ましい。さらに好ましくは80重量%以上である。この範囲より小さい含有率の場合、膜の導電抵抗が大きくなったり、膜の保水性が低下したりして、十分な発電性能が得られないため好ましくない。

また、本発明の複合イオン交換膜は、上記で記述したように複合層を挟む形で複合層の両面に支持体を含まないイオン交換樹脂からなる表面層を有することを  
25 特徴とする。複合イオン交換膜が該複合層と該表面層を有することにより、該複合イオン交換膜は高い機械的強度を有し、かつ、表面に電極層を形成させた場合の電極層との密着性に優れるという特長を有する。該表面層の厚みはそれぞれ1μm以上50μm以下であり、かつ、それぞれが該複合イオン交換膜の全厚みの半分を超えない範囲であることが好ましい。該表面層の厚みが上記範囲よりも小

さいと電極層との密着性が悪くなり、イオン伝導性が低下するなどするため好ましくない。また該表面層の厚みが上記範囲よりも大きいと、複合層による補強の効果が複合イオン交換膜の最外表面まで及ばず、複合イオン交換膜が吸湿した場合に表面層のみが大きく膨潤して表面層が複合層から剥離するなどするため好ましくない。該表面層の厚みのさらに好ましい範囲は $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

複合イオン交換膜は機械的強度やイオン伝導性、表面に形成されるイオン交換樹脂層の耐剥離性などの特性をさらに向上させる目的で、複合イオン交換膜を適当な条件で熱処理する方法も好ましく用いることができる。また、表面に形成されるイオン交換樹脂の表面層の厚みを調整するために、該複合イオン交換膜をさらにイオン交換樹脂溶液に浸漬したり、該複合イオン交換膜にイオン交換樹脂溶液を塗布したりしてから乾燥することによりイオン交換樹脂層の付着量を増加させたり、あるいは、イオン交換樹脂溶液に浸漬した後に多孔性フィルムの表面に付着したイオン交換樹脂溶液の一部をスクレーパー、エアナイフ、ローラーなどで搔き落としたり、ろ紙やスポンジのような溶液吸収性のある材料で吸収したりすることにより、イオン交換樹脂層の付着量を減少させたりする方法も用いることができる。あるいは、熱プレスをかけることによりイオン交換樹脂層の密着性をさらに向上させるなどの方法を併せて用いることもできる。

本発明の複合イオン交換膜は高いイオン伝導性を有しながら、機械的強度に優れる。また、その特性を生かして、複合イオン交換膜特に固体高分子形燃料電池の高分子固体電解質膜として利用することができる。

本発明に用いるアラミドとしては、例えばポリパラフェニレンテレフタルアミド、あるいは化学式19-1~4で示された構造式のアラミドが挙げられる。

該アラミドの溶液を形成させる溶媒は、例えば、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の極性溶媒が挙げられる。必要に応じてトリエチルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属塩等の助剤を用いることもできる。硫酸、ポリリン酸、メタンスルホン酸等の酸を用いても良い。また、ポリア

クリロニトリルの場合は、前記した極性溶媒、チオシアン酸ナトリウムや塩化亜鉛の水溶液および硝酸等が挙げられる。

本発明に使用するポリアミドイミドは、例えば、トリメリット酸クロリドとジアミンを用いる酸クロリド法やトリメリット酸無水物とジイソシアネートを用いるジイソシアネート法等の通常の方法が例示される。製造コストの点からジイソシアネート法が好ましい。

本発明に用いられるポリアミドイミドの合成に用いられる酸成分はトリメリット酸無水物（クロリド）が望ましいが、その一部を他の多塩基酸またはその無水物に置き換えることができる。例えば、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカル

ボン酸、ビフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリート、プロピレングリコールビストリメリート等のテトラカルボン酸及びこれらの無水物、シュウ酸、アジピン酸、マロン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ（アクリ

ロニトリルーブタジエン）、ジカルボキシポリ（スチレンーブタジエン）等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

末端にカルボキシル基、水酸基およびアミノ基の何れかを有するブタジエン系ゴム、ポリアルキレンエーテルおよびポリエステルのうち1種又は2種以上を共重合することが好ましい。ブタジエン系ゴム成分は、分子量が1000以上のジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ（アクリロニトリルーブタジエン）、ジカルボキシポリ（スチレンーブタジエン）、ジアミノポリブタジエン、ジアミノポリ（アクリロニトリルーブタジエン）、ジアミノポリ（スチレンーブタジエン）を用いるのが好ましい。

また、トリメリット酸化合物の一部をグリコールに置き換えることでポリアルキレンエーテルやポリエステル共重合体を得ることができる。グリコールとしては

- エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール等のアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールや上述のジカルボン酸の1種又は2種以上と上記グリコールの1種又は2種以上とから合成される、末端水酸基のポリエステル等が挙げられる。分子量が1000以上のポリエチレングリコール、または末端水酸基のポリエステルを共重合することが好ましい。それらの共重合量は全酸成分を100モル%としたときに2～30モル%であることが好ましい。上記した共重合により多孔質シートの強靭性を上げることができる。
- 10 ポリアミドイミドの合成に用いられるジアミン（ジイソシアネート）成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,3-シクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、o-トリジン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン及びこれらのジイソシアネート等が挙げられ、これらの中では反応性、コスト、耐薬品性の点から4,4'-ジアミノジフェニルメタン、o-トリジンジアミン及びこれらのジイソシアネートが好ましい。o-トリジンジアミン及びこれらのジイソシアネートを共重合することがより好ましい。その共重合量は全アミン成分を100モル%としたときに、その両成分が30～80モル%であることが好ましい。該共重合によりシートの強度を上げることができる。
- 20 上記したポリアミドイミドは、対数粘度が0.5 d l/g以上であり、かつガラス転移温度が100℃以上であるものが、耐熱性や強度の点で好ましい。
- 本発明において用いられるポリアミドイミドを溶解させることのできる溶媒は、本機能を有したものであれば限定なく任意であるが、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-

ブチロラクトン等の極性溶剤が挙げられる。また、必要に応じてトリエチルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属塩等の助剤を用いることもできる。

- 5 上記した溶媒に溶解した溶液は、ポリアミドイミドを前記した溶媒に溶解しても良いし、該ポリアミドイミドを溶液法で重合した場合は、該重合で得られた溶液をそのまま用いても良い。該方法の場合、重合時あるいは重合終了後に孔径調整剤等の配合剤を添加することやポリマー濃度の調整等を実施することも何ら制限を受けない。
- 10 アラミドフィルムおよびポリアミドイミドフィルムは上記の溶液を用いてポリベンザゾール溶液と同様の製膜方法で、2枚の支持体の間に挟んだポリマー溶液をロールやスリットまたはプレスを介して薄膜化したものを凝固浴に導き、凝固浴中で支持体を剥離、凝固させる手法で得られる。

#### 発明を実施するための最良の形態

15 以下に実施例に基づき本発明をより具体的に説明する。もっとも、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例の説明の中で用いた測定方法、評価方法を以下に示す。

##### (評価法・測定法)

###### 1. ポリベンザゾールフィルムの構造観察 (TEMによる)

20 透過型電子顕微鏡(TEM)による膜の断面構造の観察は以下の方法で行った。まず、観察用試料切片を次のようにして作製した。すなわち、水洗後の多孔性フィルム試料内部の水をエタノールに置換、さらにエポキシモノマーに十分置換した。試料はそのままエポキシモノマー中で45℃、6時間保持した後、さらに60℃、20時間熱処理することでエポキシを硬化させた(エポキシ包埋)。この25ようにしてエポキシ包埋された試料はダイヤモンドナイフを備えたミクロトームを用いて、干渉色が銀から金色を示す程度の厚みの超薄切片に調製し、KOH飽和エタノール溶液で15分処理することでエポキシを除去した(脱エポキシ)。さらにエタノール、続いて水で洗浄し、RuO<sub>4</sub>で染色した試料にカーボン蒸着し、JEOL製TEM(JEM-2010)を用いて加速電圧200kVで観察

した。

## 2. ポリベンザゾールフィルムの構造観察 (AFMによる)

原子間力顕微鏡 (AFM) による構造観察は以下の方法で行った。すなわち、  
Seiko Instruments 社製のAFM (SPA300 [観察モード:  
5 DFMモード、カンチレバー: SI-DF3、スキャナー: FS-100A].)  
を使用し、水中の試料ステージに保持した未乾燥の多孔性フィルムの表面構造を  
観察した。

## 3. ポリベンザゾールの極限粘度

メタンスルホン酸を溶媒として、0.5 g / 1 の濃度に調整したポリマー溶液  
10 の粘度をウベローデ型粘度計を用いて25℃恒温槽中で測定し、算出した。

## 4. ポリベンザゾールフィルムの厚み

未乾燥の多孔性フィルムの厚みは次に示す方法により測定した。測定荷重を変  
更可能なマイクロメータを用い、各荷重における水中でのフィルムの厚みを測定  
した。測定した厚みを荷重に対してプロットし、直線部分を荷重0に外挿したと  
15 きの切片の値を厚みとし、一つの試料について5ヶ所で測定した厚みの平均値を  
フィルムの厚みとした。

## 5. 複合イオン交換膜の厚さおよび、それを構成する層の厚さ

該複合イオン交換膜を構成する複合層および該複合層を挟む形で複合層の両面  
に形成された多孔性フィルムを含まないイオン交換樹脂からなる表面層の厚さは、  
20 多孔質状のフィルム状幅300 μm × 長さ5 mmに切り出した複合膜片を、ルベ  
アック812 (ナカライトスク製) / ルベアックNMA (ナカライトスク製) /  
DMP30 (TAA B製) = 100 / 89 / 4 の組成とした樹脂で包埋し、60℃  
で12時間硬化させて試料ブロックを作製した。ウルトラミクロトーム (LKB  
製2088 ULTROTOME 5) を用いて平滑な断面が露出するようブロック  
25 の先端をダイヤモンドナイフ (住友電工製SK2045) で切削した。このよ  
うにして露出させた複合膜の断面を光学顕微鏡で写真撮影し、既知の長さのスケ  
ールを同倍率で撮影したものと比較することで測定した。多孔膜支持体の空隙率  
が大きい場合等で、少なくとも一方の面の表面層とその内側の複合層とが明確な  
界面を形成せずに界面付近の構造が連続的に変化している場合があるが、その場

合は光学顕微鏡で連続的な構造の変化が確認できる部分のうち、複合イオン交換膜の外表面に最も近い部分を複合層の最外表面として、そこから複合イオン交換膜の外表面までの距離を該表面層の厚みとした。

#### 6. 複合イオン交換膜のイオン交換樹脂（I C P）含有率

5 複合イオン交換膜のイオン交換樹脂含有率は以下の方法により測定した。110℃で6時間真空乾燥させた複合イオン交換膜の目付けDc [g/m<sup>2</sup>] を測定し、複合イオン交換膜の作製に用いたのと同じ製造条件の多孔性フィルムをイオン交換樹脂を複合化させずに乾燥させて測定した乾燥多孔性フィルムの目付けDs [g/m<sup>2</sup>] とから、以下の計算によりイオン交換樹脂含有率を求めた。

10 イオン交換樹脂含有率 [重量%] = (Dc - Ds) / Dc × 100

また、複合イオン交換膜のイオン交換樹脂含有率は以下の方法によって測定することもできる。すなわち、複合イオン交換膜を複合イオン交換膜中の多孔性フィルム成分あるいは、イオン交換樹脂成分のいずれかのみを溶解可能な溶剤に浸漬して一方の成分を抽出、除去した後、元の複合イオン交換膜との重量変化を測定

15 することでイオン交換樹脂の含有率を求めることができる。

#### 7. イオン交換膜の強度・引張弾性率

イオン交換膜の強度特性は、気温25℃、相対湿度50%の雰囲気で、オリエンテック社製テンシロンを用いて測定した。試料は幅10mmの短冊状とし、支間長40mm、引っ張り速度20mm/secで測定した応力歪み曲線から算出

20 した。

#### 8. イオン交換膜のイオン導電率

イオン導電率σは次のようにして測定した。自作測定用プローブ（テトラフルオロエチレン製）上で幅10mmの短冊状膜試料の表面に白金線（直径：0.2mm）を押しあて、80℃、相対湿度95%の恒温恒湿槽中に試料を保持し、白

25 金線間の10kHzにおける交流インピーダンスをSOLARTRON社1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。

極間距離を10mmから40mmまで10mm間隔で変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした直線の勾配Dr [Ω/cm] から下記の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルして算出した。

$$\sigma [S/cm] = 1 / (\text{膜幅} \times \text{膜厚} [cm] \times D_r)$$

### 9. イオン交換膜のガス透過率

イオン交換膜のガス透過率は以下の方法で測定した。イオン交換膜をメッシュ状のステンレス製サポート上に置き、ホルダーに固定した後、イオン交換膜の一方の面に室温にて水蒸気で飽和したヘリウムガスをゲージ圧が0.09 MPaとなるようにして流通させ、イオン交換膜の他方の面に透過してくるヘリウムガスの量を石鹼膜流量計を用いて測定し算出した。

### 10. イオン交換膜の発電特性

デュポン社製20%ナフィオン(商品名)溶液(品番:SE-20192)に、  
10 白金担持カーボン(カーボン:Cabot社製Valcanc XC-72、白金担持量:40重量%)を、白金とナフィオンの重量比が2.7:1になるように加え、攪拌して触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、東レ製カーボンペーパーTGP H-060に白金の付着量が1mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布、乾燥して、電極触媒層付きガス拡散層を作製した。2枚の電極触媒層付きガス拡散層の間に、膜試料を、電極触媒層が膜試料に接するように挟み、ホットプレス法により120°C、2MPaにて3分間加圧、加熱することにより、膜-電極接合体とした。この接合体をElectrochem社製評価用燃料電池セルFC25-02SPに組み込んでセル温度80°C、ガス加湿温度80°C、燃料ガスとして水素300mL/min、酸化ガスとして空気1000mL/minのガス流量において発電特性評価を行った。

### 11. ポリベンザゾールフィルムの乾燥膜物性

(表面粗さ)

乾燥後のフィルムを、マイクロマップ社製三次元非接触表面形状計測システムをもちいて、二乗平均粗さの測定をおこなった。

### 25 12. ポリベンザゾールフィルムの引張弾性率

乾燥後のフィルムを縦方向(MD方向)および横方向(TD方向)にそれぞれ長さ100mm、幅10mmの短冊状に切り出して試験片とし、引張測定器(島津製作所製オートグラフ 機種名AG-5000A)を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mmで引張試験をおこない、引張弾性率を測定した。

### 13. ポリベンザゾールフィルムの弾性率温度依存性、弾性率保持率

乾燥後のフィルムを縦方向 (MD) および横方向 (TD) にそれぞれ長さ 40 mm、幅 5 mm の短冊状に切り出して試験片とし、動的粘弹性測定装置 (アイテイ計測製、機種名 DVA-225) を用い、室温から 400°C まで、昇温速度 5°C / 分、10 Hz で測定をおこなった。弾性率保持率として 300°C / 30°C の弾性率比を用いた。

### 14. ポリベンザゾールフィルムの層間剥離試験

乾燥後のフィルムを縦方向 (MD 方向) および横方向 (TD 方向) にそれぞれ長さ 20 mm、幅 10 mm の短冊状に切り出して試験片とし、フィルムの表裏面に、粘着テープの接着面を張り合わせた。

引張測定器 (島津製作所製オートグラフ (R) 機種名 AG-5000A) を用い、引張速度 50 mm / 分、チャック間距離 40 mm で、テープをゆっくりとはがし、両方の粘着テープの粘着面にフィルムが移行する層間剥離現象の有無を調べた。(図 2 参照)

### 15. アラミドフィルム、ポリアミドイミドフィルムの表面の細孔の観察

走査型電子顕微鏡 (日立製作所社製 S 800) を用いて、倍率 5,000 倍で観察し、細孔の有無を評価した。

### 16. アラミドフィルム、ポリアミドイミドフィルムの厚み精度 (厚み変動率 %)

厚み測定はマイクロメーター (ファインリューフ社製、ミリトロン 1245D) を用いた。厚み斑は得られた 20 mm × 100 mm のフィルムの厚みを約 1.0 mm 間隔で 10 点測定し、最大厚みと最小厚みの差を平均厚みで割って % で表示した。

### 17. アラミドフィルム、ポリアミドイミドフィルムの表裏の均質性

フィルムの表裏の面を目視で観察し、表面の光沢や粗さが表裏の面で明らかに違いがあるものは不良とし、表裏の面で明らかな違いがないものは良とした。

### 18. ポリアミドイミドの対数粘度

ポリアミドイミド 0.5 g を 100 ml の N-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を 30°C に保ち、ウベローデ粘度管を用いて測定した。

### 19. ポリアミドイミドフィルムのガラス転移温度

測定幅 4 mm、長さ 15 mm のポリアミドイミド系フィルムをレオロジー社製 DVE-V4 レオスペクトラーを用い、周波数 110 Hz の振動を与えて測定した動的粘弾性の損失弾性率の変曲点をガラス転移温度とした。

(実施例 A 1)

5 ポリ磷酸中に  $I V = 24 d l/g$  のポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾールポリマーを 14 重量% 含んだ溶液にメタンスルホン酸を加えて希釀し、ポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾール濃度 2.5 重量% の等方性溶液を調製した。この溶液を、公称目開き  $20 \mu m$  フィルターを通してから、二本の対向ロールの間にある二枚のポリプロピレンからなる多孔質状の支持体の間に挟み、  
10 二本のロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、溶液を圧延しながらポリプロピレンからなる多孔質支持体ごと送り出し、 $25^\circ C$ 、相対湿度 80 % の恒温恒湿槽霧囲気において 30 分間凝固させた後に凝固浴に導いた。凝固液は  $60^\circ C$  の水をもちいた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、溶液厚みで  $200 \mu m$  になるようにした。凝固浴中でポリプロピレンからなる多孔質の支持体を剥離し、溶液を凝固液に接触させてさらに凝固させた。図 1 に、製造法の模式図を示した。その後、生成したフィルムを洗液が  $pH 7 \pm 0.5$  を示すまで水洗を行ってポリベンザゾールからなる多孔性フィルムを作製した。作製したポリベンザゾールからなる多孔性フィルムは両面に開口部を持つ連続した空孔を有する多孔質のフィルムであることを原子間力顕微鏡による表面形態観察および、透過型電子顕微鏡による断面形態観察により確認した。乾燥膜については、上記凝固させたフィルムを水洗した後にテンターで両端を把持しつつ  $150^\circ C$  で 20 秒間熱固定して厚み  $5.2 \mu m$  のポリベンザゾールフィルムを得た。乾燥後のフィルムを、マイクロマップ社製三次元非接触表面形状計測システムをもちいて、二乗平均粗さの測定をおこなった。層間剥離性、引張弾性率、弾性率温度依存性測定結果を表 2 に示した。

25 (比較例 A 1)

ポリ磷酸中に  $I V = 24 d l/g$  のポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾールポリマーを 14 重量% 含んだ溶液にメタンスルホン酸を加えて希釀し、ポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾール濃度 2.5 重量% の等方性溶液を

調製した。この溶液を、70℃に加熱したガラス板上にクリアランス300μmのアプリケータを用いて製膜速度5mm／秒で製膜した。この条件においては、ポリベンザゾール溶液は高粘度となってしまい、スキージ方向に筋斑が発生し、平滑なフィルムを得ることができなかった。このようにしてガラス板上に製膜した溶液膜をそのまま25℃、相対湿度80%の恒温恒湿槽中に置いて1時間凝固し、生成したフィルムを洗液がpH7±0.5を示すまで水洗を行ってポリベンザゾールからなる多孔性フィルムを作製した。作製した多孔性フィルムは、支持体に接している側の表面は緻密構造を形成しているのに対して、支持体に接していない側の表面は多孔構造を形成していることを原子間力顕微鏡による表面形態観察および、透過型電子顕微鏡による断面形態観察により確認し、両面に開口部を持たない膜であることを確認した。

(比較例A2)

ポリ磷酸中にIV=24dl/gのポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾールポリマーを14重量%含んだ溶液にメタンスルホン酸を加えて希釈し、  
15 ポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾール濃度2.5重量%の等方性溶液を調製した。この溶液を、公称目開き20μmフィルターを通してから、二本の対向ロールの間に二枚のポリエチレンテレフタレートフィルムからなる支持体の間に挟み、二本のロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、溶液を圧延しながらポリエチレンテレフタレートフィルムからなる支持体ごと送り出し凝固浴に導いた。凝固液は60℃の水をもちいた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、溶液厚みで200μmになるようにした。凝固浴中でポリエチレンテレフタレートフィルムからなる支持体を剥離し、溶液を凝固液に接触させてさらに凝固させた。その後、生成したフィルムを洗液がpH7±0.5を示すまで水洗を行ってポリベンザゾールからなる多孔性フィルムを作製した。  
20 作製したポリベンザゾールからなる多孔性フィルムは両面に開口部を持たない膜であることを原子間力顕微鏡による表面形態観察および、透過型電子顕微鏡による断面形態観察により確認した。乾燥膜については、上記凝固させたフィルムを水洗した後にテンターで両端を把持しつつ150℃で20秒間熱固定して厚み5.4μmのポリベンザゾールフィルムを得た。乾燥後のフィルムを、マイクロマッ

当社製三次元非接触表面形状計測システムを用いて、二乗平均粗さの測定をおこなった。層間剥離性、引張弾性率、弾性率温度依存性測定結果を表A 1に示した。

表A 1

	実施例A 1	比較例A 2
製膜方式	対向ロール P E T フィルム支持体	対向ロール 多孔質ポリプロピレン フィルム支持体
表面粗さ ( $\mu m$ )	0. 08	0. 30
層間剥離 MD/T D	無し／無し	無し／有り
引張弾性率 MD/T D (k g/mm <sup>2</sup> )	980 / 950	580 / 540
弾性率保持率 MD方向 (%) 300°C / 30°C 400°C / 30°C	82 75	80 72

比較例A 1から、流延法による製造方法ではポリベンザゾール溶液は高粘度と

なってしまうためにスキージ方向に筋斑が発生し、平滑な膜フィルムを得ることができない。また、支持体に接している側の表面は緻密構造を形成してしまう。一方、実施例A 1である本発明による製造方法においてはポリベンザゾール溶液が高粘度であっても平滑な膜フィルムを得ることができ、また両面に開口部を持つ連続した空孔を有する多孔膜を製造することができる。比較例A 2から、支持体がポリベンザゾールの貧溶媒またはその蒸気を透過させない支持体を用いて成形加工後に直ぐに水のように凝固力の強い貧溶媒である凝固液の凝固浴に導き、支持体を剥離し直接凝固液に接触させて凝固させた場合では、膜の表面構造は緻密化してしまい多孔質状の構造形成を実現させることはできない。

#### (実施例A 2)

ポリ磷酸中に I V = 24 d l/g のポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾールポリマーを 14重量%含んだ溶液にメタンスルホン酸を加えて希釈し、ポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾール濃度 2.5重量%の等方性溶液を

調製した。この溶液を、公称目開き $20\text{ }\mu\text{m}$ フィルターを通してから、二本の対向ロールの間にある二枚のポリプロピレンからなる多孔質のフィルム状支持体の間に挟み、二本のロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、溶液を圧延しながらポリプロピレンからなる多孔質の支持体ごと送り出し、2  
5 5℃、相対湿度80%の恒温恒湿槽雰囲気において30分間凝固させた後に凝固浴に導いた。凝固液は60℃の水をもちいた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、溶液厚みで $200\text{ }\mu\text{m}$ になるようにした。凝固浴中でポリプロピレンからなる多孔質の支持体を剥離し、溶液を凝固液に接触させてさらに凝固させた。その後、生成したフィルムを洗液がpH $7 \pm 0.5$ を示すまで水洗を行って10  
10 ポリベンザゾールからなる多孔性フィルムを作製した。この多孔性フィルムを水中でステンレス製のフレームに固定し、多孔性フィルムの内部の水をイオン交換樹脂溶液であるデュポン社製20%ナフィオン（商品名）溶液（品番：SE-2  
0192）の溶媒組成とほぼ同じ水：エタノール：1-プロパノール=26：2  
6：48（重量比）の混合溶媒で置換した。この多孔性フィルムを20%ナフィ  
15 オン（商品名）溶液に25℃で15時間浸漬した後溶液から取り出し、膜の内部に含浸および膜表面に付着したナフィオン（商品名）溶液の溶媒を風乾により揮発させ乾燥させた。乾燥させたフィルムは60℃のオーブン中で1時間予備熱処理して残留した溶媒を除いた後、窒素雰囲気下、150℃で1時間熱処理を行うことにより実施例A2の複合イオン交換膜を調製した。

20 (比較例A3)

比較例A3として、市販されているデュポン社製ナフィオン112（商品名）膜を用いた。このフィルムは実施例A1で用いた20%ナフィオン溶液や実施例A2で用いた10%ナフィオン水溶液に含まれるナフィオンポリマーと同じペー  
25 フルオロカーボンスルホン酸ポリマーからなるプロトン交換膜であり、固体高分子形燃料電池用のプロトン交換膜として広く用いられているものである。

(比較例A4)

ポリ磷酸中にIV=24d1/gのポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾールポリマーを14重量%含んだ溶液にメタンスルホン酸を加えて希釈し、ポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾール濃度8重量%の光学異方性溶液を

調製した。この溶液を、公称目開き 20 μm フィルターを通してから、二本の対向ロールの間にある二枚のポリプロピレンからなる多孔質状の支持体の間に挟み、二本のロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、溶液を圧延しながらポリプロピレンからなる多孔質状の支持体ごと送り出し、25 ℃、相対

5 湿度 80 % の恒温恒湿槽雰囲気において 30 分間凝固させた後に凝固浴に導いた。

凝固液は 60 ℃ の水をもちいた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、

溶液厚みで 200 μm になるようにした。凝固浴中でポリプロピレンからなる多

孔質状の支持体を剥離し、溶液を凝固液に接触させてさらに凝固させた。その後、

生成したフィルムを洗液が pH 7 ± 0.5 を示すまで水洗を行って多孔性フィル

10 ムを作製した。このフィルムを水中でステンレス製のフレームに固定し、多孔性

フィルムの内部の水をイオン交換樹脂溶液であるデュポン社製 20 % ナフィオン

(商品名) 溶液 (品番: SE-20192) の溶媒組成とほぼ同じ水: エタノール: 1-プロパノール = 26 : 26 : 48 (重量比) の混合溶媒で置換した。この多孔性フィルムを 20 % ナフィオン (商品名) 溶液に 25 ℃ で 15 時間浸漬し

15 た後溶液から取り出し、膜の内部に含浸および膜表面に付着したナフィオン (商

品名) 溶液の溶媒を風乾により揮発させ乾燥させた。乾燥させたフィルムは 60 ℃

のオープン中で 1 時間予備熱処理して残留した溶媒を除いた後、窒素雰囲気下、

150 ℃ で 1 時間熱処理を行なうことにより比較例 A 4 の複合イオン交換膜を調

製した。

20 (比較例 A 5)

ポリ磷酸中に IV = 24 d l/g のポリパラフェニレンシスベンゾピスオキサ

ゾールポリマーを 14 重量 % 含んだ溶液にメタンスルホン酸を加えて希釈し、ポ

リパラフェニレンシスベンゾピスオキサゾール濃度 2.5 重量 % の等方性溶液を

調製した。この溶液を、70 ℃ に加熱したガラス板上にクリアランス 300 μm

25 のアプリケータを用いて製膜速度 5 mm/秒で製膜した。この条件においては、

ポリベンザゾール溶液は高粘度となってしまい、スキージ方向に筋斑が発生し、

平滑なフィルムを得ることができなかつた。このようにしてガラス板上に製膜し

た溶液膜をそのまま 25 ℃、相対湿度 80 % の恒温恒湿槽中に置いて 1 時間凝固

し、生成したフィルムを洗液が pH 7 ± 0.5 を示すまで水洗を行って多孔性フ

イルムを作製した。このフィルムを水中でステンレス製のフレームに固定し、多孔性フィルムの内部の水をイオン交換樹脂溶液であるデュポン社製 20% ナフィオン（商品名）溶液（品番：SE-20192）の溶媒組成とほぼ同じ水：エタノール：1-プロパノール = 26 : 26 : 48（重量比）の混合溶媒で置換した。

5 この多孔性フィルムを 20% ナフィオン（商品名）溶液に 25°C で 15 時間浸漬した後溶液から取り出し、膜の内部に含浸および膜表面に付着したナフィオン（商品名）溶液の溶媒を風乾により揮発させ乾燥させた。乾燥させたフィルムは 60°C のオープン中で 1 時間予備熱処理して残留した溶媒を除いた後、窒素雰囲気下、150°C で 1 時間熱処理を行なうことにより比較例 A 5 の複合イオン交換膜を調

10 製した。

実施例 A 2、比較例 A 3、A 4、A 5 の物性値を表 A 2 に示す。

表 A 2

		実施例 A 2	比較例 A 3	比較例 A 4	比較例 A 5
全体厚み 複合イオン交換膜	μm	50	49	48	53
表面層 B 厚み	μm	17		15	18
複合層厚み	μm	19		21	20
ICP 含有率	重量%	95	100	46	39
イオン導電率	S/cm	0.19	0.20	0.04	0.01
破断強度	MPa	27	22	144	13
引張弾性率	MPa	863	317	2825	824
ガス透過率	cm <sup>3</sup> · cm/cm <sup>2</sup> · s·MPa	1.6 × 10 <sup>-6</sup>	3.6 × 10 <sup>-6</sup>	1.5 × 10 <sup>-6</sup>	1.2 × 10 <sup>-6</sup>
発電性能	A/cm <sup>2</sup> (at 0.2V)	0.7	0.8	0.2	0.1

実施例 A 2 の複合イオン交換膜は比較例 A 3 である市販のナフィオン 112 膜と対比して破断強度ならびに引張弾性率の大きなイオン交換膜であることがわかる。また実施例 A 2 の複合イオン交換膜は内部に多孔膜支持体を有するにもかかわらず、多孔膜支持体を含まない比較例 A 3 に比べてイオン導電率、発電性能ともに大幅な低下を起こすことなく、ガス透過率は半分以下の小さい値に抑えられており、燃料電池の高分子固体電解質膜として優れた特性を備えていることがわかる。比較例 A 4 の光学異方性溶液より得られたポリベンザゾールからなるフィルムを用いた場合では、イオン導電率、発電性能ともに低下してしまい、燃料電

池の高分子固体電解質膜としては優れた特性を備えることはできなかった。比較例A 5 の流延法により製造された多孔性フィルムを用いた複合イオン交換膜においては、平滑な膜（フィルム）を得ることができないという問題があり、またイオン導電率、発電性能ともに低下してしまい、燃料電池の高分子固体電解質膜としては優れた特性を備えることはできなかった。

5 (実施例B 1)

対数粘度6のポリパラフェニレンテレフタルアミド樹脂を3重量%の濃度で100%硫酸に溶解した溶液を、公称目開き20μmフィルターを通してから、二本の対向ロールの間にある二枚のポリプロピレンからなる多孔質支持体の間に10挟み、二本のロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、ドープを圧延しながらポリプロピレンからなる多孔質支持体ごと送り出し、凝固浴に導いた。凝固液は25℃の30%硫酸を用いた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、樹脂溶液厚みが一定になるようにした。凝固浴中でポリプロピレンからなる多孔質支持体を剥離し、樹脂溶液薄膜を凝固液に接触させてさらに15凝固を進行させた。図1に、製造方法の模式図を示した。その後、形成した樹脂フィルムを50℃の温水で水洗し、次いで緊張下、130℃で乾燥し、厚み25μmのアラミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表B 1に示す。

(比較例B 1)

実施例B 1において、ポリパラフェニレンテレフタルアミド濃度を15重量%とした樹脂溶液をダイスより、厚み100μmの二軸延伸ポリエステルフィルム上に押し出してアラミド溶液の薄膜を形成し、次いで凝固液と接触させるように変更する以外は、実施例B 1と同様にして比較例B 1のアラミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表B 1に示す。

(実施例B 2)

25 実施例B 1において、アラミドの組成をジアミン成分の20モル%を4, 4-ジアミノジフェニルスルホンとした共重合体とし、溶媒をジメチルホルムアミドに替え、かつアラミド濃度を10重量%とし、さらに2枚の二軸延伸ポリエステルフィルム支持体の間に挟んだ複合積層体を凝固液に接触させるように変更する以外は、実施例B 1と同様にして実施例B 2のアラミドフィルムを得た。得られ

たフィルムの評価結果を表B 1に示した。

(実施例B 3)

実施例B 1において、アラミドの組成をジアミン成分の20モル%を4, 4-ジアミノジフェニルスルホンとした共重合体とし、溶媒をジメチルホルムアミドに替え、さらに2枚の多孔質支持体の間に挟んだ複合積層体を凝固液に接触させる前に50℃、相対湿度90%の恒温、恒湿の雰囲気で予備凝固させてから水よりも凝固液に接触させるように変更する以外は、実施例B 1と同様にして実施例B 3のアラミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表B 1に示した。

実施例B 1～B 3で得られたアラミドフィルムは、厚み精度、フィルム表裏の構造の均一性に優れたフィルムであり、実用性の高いものであった。また、その製造方法は、装置が簡便で経済性にも優れていたものである。一方、比較例B 1で得られたアラミドフィルムは、厚み精度が劣り、かつフィルム表裏の構造の均一性に劣ったフィルムであり、実用性の低いものであった。また、実施例B 1とは異なり、アラミド溶液を押し出す、押出し機やダイスが必要であり装置の投資コストが高く経済的にも劣ったものであった。

表B 1

	フィルム厚み精度 厚み変動率 (%)	フィルム の表面構造	フィルム表裏 の均質性
実施例B 1	5.2	多孔	良
実施例B 2	4.9	無孔	良
実施例B 3	5.2	多孔	良
比較例B 1	10.5	多孔	不良

(実施例C 1)

温度計、冷却管、窒素ガス導入管のついた4ツロフラスコにトリメリット酸無水物(TMA) 1モル、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 1モル、フッ化カリウム0.01モルを固形分濃度が20重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、120℃で1.5時間攪拌した後180℃に昇温して更に約3時間攪拌を行いポリアミドイミドを合成した。得られたポリアミドイミドの対数粘度は0.86d1/g、ガラス転移温度は290℃であった。

上記したポリアミドイミド溶液を、公称目開き  $20 \mu\text{m}$  フィルターを通してから、2本の対向ロールの間にある2枚のポリプロピレンからなる多孔質支持体の間に挟み、2本の対向ロールにおいて、向かい合ったロールを反対方向に回転させ、ドープを圧延しながらポリプロピレンからなる多孔質支持体ごと送り出し、  
5 凝固浴に導いた。凝固液は  $25^\circ\text{C}$  の水／イソプロパノール（体積比：4／1）を用いた。このとき、対向ロール間のギャップを調整し、ポリマー溶液厚みが一定になるようにした。凝固浴中でポリプロピレンからなる多孔質支持体を剥離し、  
10 フィルム状ポリアミドイミド溶液を凝固液に接触させてさらに凝固させた。図1に、製造法の模式図を示した。その後、生成したフィルムを緊張下、 $130^\circ\text{C}$  で乾燥し、厚み  $25 \mu\text{m}$  のポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表C1に示す。

#### (比較例C1)

実施例C1において、ポリアミドイミド溶液をダイスより、厚み  $100 \mu\text{m}$  の二軸延伸ポリエステルフィルム上に押し出してフィルム状ポリアミドイミド溶液を形成し、次いで凝固液と接触させるように変更する以外は、実施例C1と同様にして比較例C1のポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表C1に示す。

#### (実施例C2)

実施例C1において、酸成分をTMA 0.9モルとジカルボキシポリ（アクリロニトリルーブタジエン）ゴム（宇部興産製ハイカーチTBN1300×13：分子量3500）を0.1モルとした以外は、実施例C1と同様にして実施例C2のポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表C1に示す。なお、本実施例で得られたポリアミドイミドの対数粘度は0.65d1/g、ガラス転移温度は  $203^\circ\text{C}$  であった。得られたフィルムの評価結果を表C1に示した。

#### (実施例C3)

実施例C1と同じ装置を用い、TMA 0.94モル、分子量2000のポリプロピレングリコール0.06モル、イソホロンジイソシアネート1.02モルを固形分濃度が50%となるようにアーブチロラクトンと共に仕込み  $200^\circ\text{C}$  で3

時間反応させた後、固体分濃度が 20 重量%となるように N-メチル-2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド溶液を合成した。得られたポリアミドイミドの対数粘度は 0.63 d1/g、ガラス転移温度は 198°C であった。上記方法で得られたポリアミドイミド溶液を用いて、実施例 C 1 と同様にして実施例 C 3  
5 のポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表 C 1 に示した。

#### (実施例 C 4)

実施例 C 1 と同じ装置を用い、TMA 0.93 モル、ポリカプロラクトン(ダイセル化学製プラクセル 220 : 分子量 2000) 0.07 モル、MDI 1.0  
10 2 モル、フッ化カリウム 0.02 モルを固体分濃度が 50 %となるようにアーブチロラクトンと共に仕込み、200°C で約 5 時間反応させた後固体分濃度が 20 重量%となるように N-メチル-2-ピロリドンで希釈しポリアミドイミド溶液を得た。得られたポリアミドイミドの対数粘度は 0.71 d1/g、ガラス転移温度は 175°C であった。上記方法で得られたポリアミドイミド溶液を用いて、  
15 実施例 C 1 と同様にして実施例 C 4 のポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表 C 1 に示した。

#### (実施例 C 5)

実施例 C 1 と同じ装置を用い、TMA 0.5 モル、ダイマー酸 0.5 モル、O-トリジンジイソシアネート 0.5 モル、MDI 0.5 モルを固体分濃度が 30 重量%となるように N-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、120°C で 1.  
20 5 時間、180°C で 3 時間反応させた後、固体分濃度が 20 %となるように N-メチル-2-ピロリドンで希釈しポリアミドイミド溶液を得た。得られたポリアミドイミドの対数粘度は 0.70 d1/g、ガラス転移温度は 153°C であった。上記方法で得られたポリアミドイミド溶液を用いて、凝固液を水/イソプロパノール (2/1 容量比) とする以外は、実施例 C 1 と同様にして実施例 C 5 のポリアミドイミド系フィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表 C 1 に示した。  
25

#### (実施例 C 6)

実施例 C 1 において、ポリアミドイミド溶液の固体分濃度を 28 重量%とし、かつ支持体を 2 枚とも無孔の PET フィルムに変更する以外は、実施例 C 1 と同

様にして実施例C 6 のポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表C 1 に示した。

実施例C 1 ~ C 6 で得られたポリアミドイミドフィルムは、厚み精度、フィルム表裏の構造の均一性に優れたフィルムであり、実用性の高いものであった。また、その製造方法は、装置が簡便で経済性にも優れていたものである。一方、比較例C 1 で得られたポリアミドイミドフィルムは、厚み精度が劣り、かつフィルム表裏の表面構造の均一性に劣ったフィルムであり、実用性の低いものであった。また、実施例C 1 とは異なり、ポリアミドイミド溶液を押し出す、押出し機やダイスが必要であり装置の投資コストが高く経済的にも劣ったものであった。また、実施例C 1 ~ C 5 のポリアミドイミドフィルムは多孔質体であり、例えば、電池のセパレーター等の隔離膜や電池の電解質の保持膜等の含浸フィルムとして好適に使用できる。一方、実施例C 6 のポリアミドイミド系フィルムは無孔体であり、例えば、磁気テープ用、フレキシブルプリント基板（FPC）用、電気絶縁材料用、スピーカー振動板用の基材フィルムとして好適に使用できる。

15

表C 1

	フィルム厚み精度 厚み変動率 (%)	フィルムの 表面構造	フィルム表裏 の均質性
実施例C 1	5.5	多孔	良
実施例C 2	5.5	多孔	良
実施例C 3	5.4	多孔	良
実施例C 4	5.7	多孔	良
実施例C 5	5.5	多孔	良
実施例C 6	5.0	無孔	良
比較例C 1	10.2	多孔	不良

以上のとおり、本発明のポリアミドイミドフィルムは、厚み精度が良く、かつ均質性のあるフィルムを経済的に提供することができる。また、得られたフィルムは耐熱性が高く、高品質で、かつ経済性に優れているので、各種用途において好適に使用することができる。

### 産業上の利用可能性

以上のとおり、本発明は特許請求項範囲に記載のとおりの構成を採用することにより、優れた耐熱性、機械的強度、平滑性、耐層間剥離性および機能性剤の含浸性を兼ね備えた耐熱フィルム、特にポリベンゾアゾールフィルムよりなる多孔性フィルム、および機械的強度が高く、イオン伝導性、発電特性、ガスバリヤー性に優れた高分子固体電解質膜を提供することができる。また、厚み精度が良く、かつ均質性のある耐熱性フィルムを経済的に提供することができる。また、得られたフィルムは耐熱性が高く、高品質で、かつ経済性に優れているので、各種用途、特に電気・電子分野において好適に使用することができる。

### 請求の範囲

(1) ポリマー溶液を2枚の支持体の間に挟みロールまたはスリットまたはプレスを介してポリマー溶液を薄膜化した積層体を凝固浴に導き、凝固浴中で少なくとも片側の支持体を剥離し、薄膜化したポリマー溶液を凝固させることで製造したポリベンザゾール、アラミド、ポリアミドイミドのいずれか1種以上からなる耐熱性フィルム。

(2) ポリマー溶液が等方性溶液であることを特徴とする請求項1記載の耐熱性フィルム。

(3) 凝固浴がポリマーの貧溶媒、または貧溶媒と良溶媒の混合物、または貧溶媒に塩類を含有する溶液であることを特徴とする請求項1、2いずれかに記載の耐熱性フィルム。。

(4) 支持体が凝固浴のポリマーの貧溶媒またはその蒸気を透過させるフィルムであって、該フィルムを透過した該貧溶媒またはその蒸気で、該ポリマー溶液の凝固が少なくとも一部を行われることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性フィルム。

(5) 請求項1～4いずれかに記載の耐熱性フィルムにイオン交換樹脂が含浸されてなる複合層と、該複合層を挟む形で該複合層の両面に形成された細孔を含まないイオン交換樹脂からなる表面層を有することを特徴とする複合イオン交換膜。

図 1

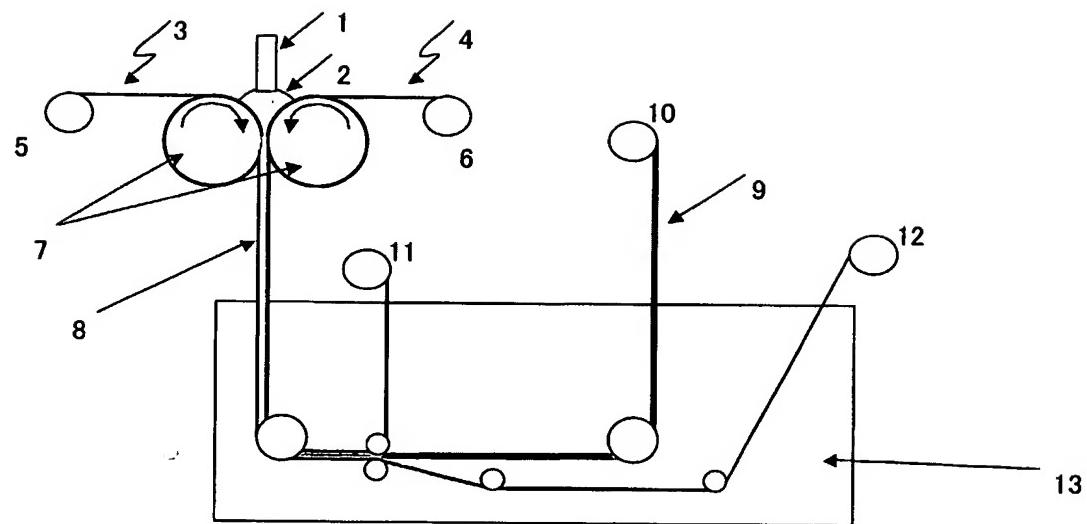


図 2

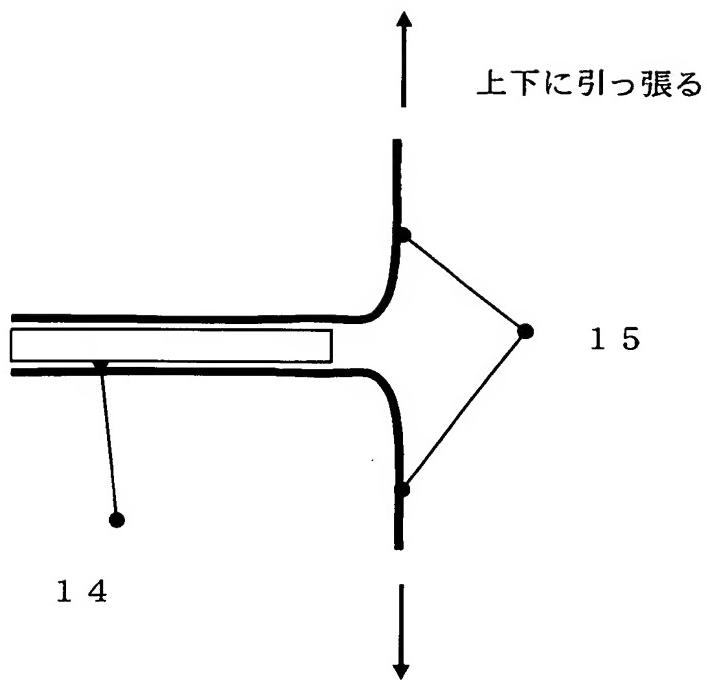
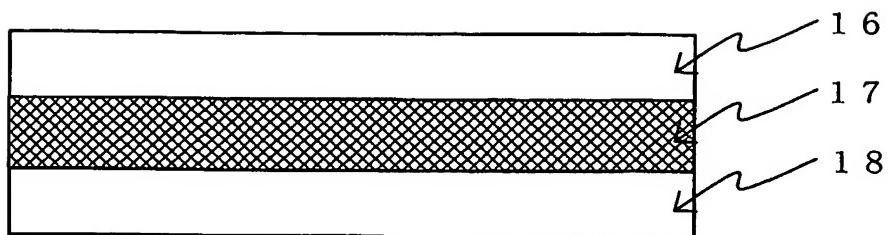


図 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13577

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1<sup>7</sup> B29C41/24, C08J5/18, C08J9/26, B29C39/18, H01B1/06,  
H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>7</sup> B29C41/24, C08J5/18, C08J9/26, B29C39/18, H01B1/06,  
H01M8/02, B01D67/00-71/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/10165 A1 (FOSTER-MILLER, INC.), 04 March, 1999 (04.03.99), Full text & EP 1021296 A1 & JP 2001-514431 A	1-5
A	WO 00/22684 A1 (FOSTER-MILLER, INC.), 20 April, 2000 (20.04.00), Full text & JP 2003-528420 A	1-5
A	US 3740871 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 20 January, 1989 (20.01.89), Full text & DE 3740871 A & JP 63-141607 A	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 05 January, 2004 (05.01.04)	Date of mailing of the international search report 20 January, 2004 (20.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/13577
---

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-86476 A (Ube Industries, Ltd.), 26 March, 2002 (26.03.02), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 9-302115 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2002-146015 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Full text (Family: none)	1
A	EP 718903 A1 (JAPAN GORE-TEX, INC.), 26 June, 1996 (26.06.96), Full text & DE 69527033 D & JP 8-162132 A & US 6054230 A1	5
A	JP 2001-294704 A (Ube Industries, Ltd.), 23 October, 2001 (23.10.01), Claims (Family: none)	5
A	JP 2002-166218 A (Teijin Ltd.), 11 June, 2002 (11.06.02), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 8-155988 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 18 June, 1996 (18.06.96), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1
P,A	JP 2003-165128 A (Ube Industries, Ltd.), 10 June, 2003 (10.06.03), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 9-132667 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 20 May, 1997 (20.05.97), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 63-66233 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 March, 1988 (24.03.88), Full text (Family: none)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.C1' B29C41/24, C08J5/18, C08J9/26, B29C39/18,  
H01B1/06, H01M8/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.C1' B29C41/24, C08J5/18, C08J9/26, B29C39/18,  
H01B1/06, H01M8/02, B01D67/00 -71/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 99/10165 A1 (FOSTER-MILLER, INC.) 1999.03.04, 文献全体 & EP 1021296 A1 & JP 2001-514431 A	1-5
A	WO 00/22684 A1 (FOSTER-MILLER, INC.) 2000.04.20, 文献全体 & JP 2003-528420 A	1-5
A	U.S. 3740871 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD) 1989.01.20, 文献全体 & DE 3740871 A & JP 63-141607 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.2004

国際調査報告の発送日

20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

大島 祥吾 印

4F 8710

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-86476 A (宇部興産株式会社) 2002.03.26、文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 9-302115 A (住友化学工業株式会社) 1997.11.25、文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 2002-146015 A (東洋紡績株式会社) 2002.05.22、文献全体 (ファミリーなし)	1
A	E P 718903 A1 (JAPAN GORE-TEX, INC.) 1996.06.26、文献全体 & DE 69527033 D & JP 8-162132 A & US 6054230 A1	5
A	J P 2001-294704 A (宇部興産株式会社) 2001.10.23、請求の範囲 (ファミリーなし)	5
A	J P 2002-166218 A (帝人株式会社) 2002.06.11、文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 8-155988 A (藤森工業株式会社) 1996.06.18、請求の範囲、図1 (ファミリーなし)	1
P. A	J P 2003-165128 A (宇部興産株式会社) 2003.06.10、文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 9-132667 A (富士写真フィルム株式会社) 1997.05.20、文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 63-66233 A (旭化成工業株式会社) 1988.03.24、文献全体 (ファミリーなし)	1-4